ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра органической химии

Г.И. Дерябина, О.Н. Нечаева, И.А. Потапова

ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Часть II

РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Самара
Издательство «Универс-групп»
2007

Печатается по решению Редакционно-издательского совета
Самарского государственного университета

УДК 547: 54.05
ББК 24.2
Д 36

Рецензенты:
доктор химических наук, профессор И.К. Моисеев,
кандидат химических наук, доцент В.В. Вишняков.

Дерябина Г.И., Нечаева О.Н., Потапова И.А.
Д 36 Практикум по органической химии. Часть II. Реакции органических соединений [Текст]: в 2 частях / Г.И. Дерябина, О.Н. Нечаева, И.А. Потапова . – Самара : Изд-во «Универс групп», 2007 – 171 с.

ISBN 978-5-467-00146-3

Пособие предназначено студентам университета специальности 011600 «Биология» для практических занятий по курсу «Органическая химия». Практикум содержит описание лабораторных работ по реакциям органических веществ основных классов и свойствам их отдельных представителей. Для каждого класса органических соединений представлен теоретический материал, включающий общую характеристику (строение, номенклатуру и изомерию), основные реакции и их механизмы.

УДК 547: 54.05
ББК 24.2

ISBN 978-5-467-00146-3

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия является одной из фундаментальных дисциплин, формирующих научно-теоретический и экспериментальный базис как для усвоения знаний по биохимии, физиологии, генетике, биофизике и др., так и для профессиональной деятельности биолога.

Изучение органической химии всегда сопровождается лабораторным практикумом. Целью данного учебного пособия является ознакомление студентов с общими свойствами, характерными реакциями органических соединений различных классов и с индивидуальными особенностями их важнейших представителей. Практические работы по изучению химических реакций выполняются после освоения методов очистки и идентификации органических веществ и являются иллюстрацией и дополнением к теоретическому материалу лекционного курса [1].

Лабораторные работы, предложенные в пособии, включают серию опытов, которые можно разделить на следующие виды.

1. Качественное наблюдение и изучение характерных свойств и превращений отдельных веществ – представителей определенных классов соединений.

2. Сравнение свойств веществ различного строения. В этих опытах выявляется связь между химическим строением веществ и их свойствами.

3. Синтез соединений, их выделение, определение выхода. Такие работы знакомят студентов с методами получения органических соединений, взаимными превращениями соединений различных классов.

Несмотря на несложное аппаратурное оформление эксперимента, студент должен научиться вдумчивому отношению к наблюдаемым явлениям, понимать их химическую сущность, уметь выразить ее через схемы протекающих реакций.

Перед описанием каждой лабораторной работы приводится необходимый теоретический материал, рассматриваются основные механизмы реакций. Однако данное пособие не должно заменять учебник или конспект лекций по курсу органической химии, так как теоретические сведения приводятся в ограниченном объеме, необходимом для раскрытия сущности выполняемых опытов. В пособии не рассматриваются такие классы соединений, как алициклы, алкадиены, гетерофункциональные соединения (углеводы, аминокислоты) и гетероциклы, а также способы получения и применения некоторых классов веществ. Для более полного и глубокого изучения дисциплины следует воспользоваться учебниками [2-8], а также электронными пособиями [9-11] (см. список литературы). С этой же целью

перед выполнением лабораторных работ целесообразно решить задачи по изучаемому разделу органической химии, предложенные в сборнике [12], пройти тренаж и контроль в соответствующей части мультимедийного учебно-тренировочного курса «Органическая химия» [9].

ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Необходимым условием успешного выполнения лабораторного практикума и избежания аварийных ситуаций или несчастных случаев является внимательное изучение методики проведения опыта, планирование этапов работы, соблюдение правил техники безопасности.

Приступать к выполнению работы вы можете только после беседы с преподавателем (допуск к лабораторной работе), в ходе которой следует описать основные этапы эксперимента с указанием мер предосторожности, уметь нарисовать схему установки, иметь представление о физических свойствах используемых реагентов и продуктов реакций, а также ответить на ряд теоретических контрольных вопросов по теме выполняемой работы.

Перед занятием необходимо оформить лабораторный журнал в соответствии с требованиями, приведенными ниже.

1. Описание лабораторной работы по изучению *химических свойств органических соединений* должно включать следующие пункты:

- заголовок: лабораторная работа №, название лабораторной работы;
- таблица, содержащая название опыта и краткое его описание, наблюдения и уравнения реакций с механизмами, а также выводы (вносятся после выполнения работы):

Название опыта	План выполнения опыта	Наблюдения	Уравнения реакций, механизмы	Выводы

2. Описание лабораторной работы по *синтезу органических соединений* должно включать следующие пункты:

- заголовок: лабораторная работа №, название лабораторной работы;
- краткая формулировка цели работы;
- схема установки с названиями используемой посуды;
- схема и механизм основной реакции;
- все возможные побочные реакции и их механизмы;
- план эксперимента с четким разделением на этапы;
- таблицы 1 и 2, содержащие данные о количестве и физико-химических характеристиках исходных веществ и продукта реакции

(таблица 1 заполняется перед занятием, литературные данные в таблицу 2 вносятся до, а экспериментальные данные после выполнения работы):

Таблица 1. Характеристики исходных веществ

Название вещества, формула	Молекулярная масса	Темп. плавл., °С; темп. кип., °С; плотность, г/см^3	Количество вещества				Избыток	
			по уравнению реакции		по методике			
			г (мл)	моль	г (мл)	моль	г	%

Таблица 2. Характеристики продукта реакции

Название вещества, формула	Масса (г) или объем (мл)	Выход, %	Т. пл., °С		Т. кип., °С		n_D^{20}	
			лит.	эксп.	лит.	эксп.	лит.	эксп.

- Выводы, суммирующие результаты и комментирующие их (представляются в отчете по выполненной работе в установленный преподавателем срок).

Оформленный лабораторный журнал сдается на проверку преподавателю в установленный срок.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Общие меры безопасности

- Помните, что **химическая лаборатория – место повышенной опасности**.
- Запрещается приступать к выполнению работы без разрешения преподавателя или лаборанта.
- В лаборатории необходимо находиться в застегнутом лабораторном халате. При себе должно быть небольшое полотенце для рук.
- Во время работы в химической лаборатории соблюдайте тишину, порядок, чистоту. Аккуратно обращайтесь с химической посудой, приборами и реактивами.
- Не допускайте попадания в глаза любого вещества. Для защиты глаз лучше использовать защитные очки или маску. Студентам, носящим контактные линзы, необходимо иметь при себе контейнер для их хранения. Некоторые едкие и токсичные вещества легко адсорбируются на поверхности контактных линз. Это может вызвать болезненные ощущения или

покраснение глаз. При первых признаках неудобства или рези в глазах необходимо снять контактные линзы. На лабораторный практикум лучше всего приходить в очках.

- Не нагревайте, не смешивайте, не лейте и не взбалтывайте реактивы вблизи от лица. Всегда направляйте горло сосуда от лица и тела. Не направляйте горло сосуда в сторону работающих поблизости товарищей.
- Никогда не набирайте жидкость в пипетку ртом, всегда пользуйтесь грушей или приспособлением для отбора проб. Помните, что пары всех органических растворителей токсичны, особенно в больших концентрациях.
- Избегайте вдыхания паров или пыли веществ, с которыми вы работаете. Со всеми пылящими или парящими веществами работы проводят только в вытяжном шкафу с опущенными створками, надевая защитные перчатки.
- Будьте осторожны с сильными кислотами и щелочами. Никогда не добавляйте воду к концентрированным кислотам и твердым щелочам. Для приготовления разбавленного раствора концентрированную кислоту тонкой струйкой приливают в воду при постоянном перемешивании и охлаждении. При растворении щелочи ее добавляют в воду маленькими кусочками, также при перемешивании и охлаждении.
- При работе в вытяжном шкафу не следует наклоняться внутрь рабочего объема вытяжного шкафа, так как пары и мелкие частицы реактивов потоком воздуха уносятся вверх и могут попасть вам в лицо, дыхательные пути и глаза.
- Никогда ничего не пробуйте в лаборатории на вкус, даже если вы уверены в безопасности вещества (например, сахароза или хлорид натрия). В следующий раз вы случайно можете попробовать ядовитое вещество.
- Не принимайте пищу, не пейте и не курите в лаборатории, тем более не используйте для приема пищи или воды лабораторную посуду.
- Не оставляйте без присмотра действующие установки, не поручайте товарищам наблюдение за установками, не вышедшими на режим.
- Не допускайте нагревания замкнутой системы любого типа – это может привести к взрыву в результате резкого повышения давления паров в системе.
- Если какие-то этапы работы вам непонятны или вызывают сомнение, обязательно проконсультируйтесь с преподавателем.

Пожароопасность

- Помните, что многие органические жидкости и их пары могут легко воспламеняться. Наиболее опасны легколетучие вещества, такие как диэтиловый и петролейный эфиры, сложные эфиры, ацетон. Для них существует специальный термин – **легко воспламеняющиеся жидкости** (ЛВЖ). В этом отношении наиболее опасен диэтиловый эфир, имеющий низкую температуру самовоспламенения, равную 164 °С.
- ЛВЖ должны находиться на вашем рабочем месте только в минимальном количестве, необходимом для выполнения работы.
- Работу с ЛВЖ надо проводить только в вытяжном шкафу, нельзя допускать контакта их паров с открытым пламенем, электропроводкой, электроприборами и другими возможными источниками возгорания.
- Перед началом работы с эфиром или любым другим легколетучим и легковоспламеняющимся веществом предупредите об этом работающих рядом с вами, чтобы избежать случайного использования открытого пламени.
- Запрещается нагревать ЛВЖ на открытом пламени, вблизи огня или в открытом сосуде. Для нагревания органических жидкостей лучше применять водяную или масляную баню, электрическую плитку с закрытой спиралью.
- Нельзя использовать для нагревания жидкостей стеклянную посуду с трещинами. В процессе нагревания трещина может увеличиться и стеклянный сосуд лопнет. Это приведет к попаданию растворителя на нагретую поверхность и может спровоцировать пожар.
- Не забудьте положить «кипелки» в нагреваемую жидкость до начала нагревания. Запрещается класть «кипелки» в нагретую до кипения жидкость, так как при этом может произойти бурное вскипание, выброс жидкости из прибора. Это может привести к возгоранию или ожогам у работающих.
- Если произошло возгорание на рабочем месте, отключите вентиляцию, электричество общим рубильником, позовите преподавателя или лаборанта. Небольшой очаг возгорания засыпьте песком или накройте асбестовым одеялом. В случае возгорания на большой площади используйте огнетушитель и вызовите пожарную команду, не прекращая бороться с огнем.
- Не пытайтесь тушить очаг возгорания водой. Это неэффективно, если горит не смешивающееся с водой вещество, и опасно, если загоревшееся вещество способно вступать с водой в реакцию.
- Не проводите перегонку любых органических веществ досуха, в колбе обязательно должно остаться не менее 2 – 3 мл жидкости.

Первая помощь при несчастных случаях

Несоблюдение техники безопасности может привести к несчастным случаям.

- **В случае любого, даже незначительного на первый взгляд происшествия немедленно поставьте в известность преподавателя.**
- При легком термическом ожоге пораженный участок следует обмыть струей холодной воды и обработать этиловым спиртом. При сильных ожогах пораженное место обмыть струей холодной воды и обратиться к врачу.
- При ожогах бромом промойте пораженное место проточной водой, а затем 10% раствором тиосульфата натрия. После вдыхания паров брома следует понюхать разбавленный раствор аммиака и выйти на свежий воздух.
- При ожогах фенолом или его раствором протирайте побелевший участок кожи спиртом или глицерином до тех пор, пока не восстановится ее нормальный цвет, затем промойте водой и наложите компресс из ваты или марли, смоченной глицерином.
- При попадании на кожу кислоты необходимо смывать ее проточной водой в течение 15 мин, затем пораженный участок промыть 2-3% раствором питьевой соды.
- При попадании на кожу щелочи также смывайте ее проточной водой в течение 15 мин, а затем обработайте пораженный участок 2-3% раствором уксусной или борной кислоты.
- Аммиак и амины почти не действуют на кожу, однако при попадании в глаза могут вызвать их сильное поражение. В этом случае глаза необходимо промыть струей воды и затем слабым раствором борной кислоты.
- При попадании любых веществ в глаза тщательно промойте их большим количеством проточной воды и обязательно обратитесь к врачу.
- При возгорании одежды на человеке набросьте на него войлочное одеяло или любую плотную ткань, чтобы сбить пламя. Не позволяйте пострадавшему бежать, это усилит горение.
- При порезах об осколки стекла в первую очередь удалите их из раны, края раны дезинфицируйте 3% спиртовым раствором иода и наложите стерильную повязку.

Порядок завершения работы

- По окончании работы выключите источники нагрева, дождитесь охлаждения всех нагретых частей приборов и только после этого приступайте к разбору установки.

- Собранный в процессе перегонки дистиллят под руководством лаборанта перенесите в специально отведенную для него склянку, не оставляйте его в колбе. Твердые вещества пересыпьте в стеклянные плотно закрывающиеся пузырьки или банки, снабженные четкими надписями, содержащими название вещества и его формулу.
- Остатки органических растворителей вылейте в банку для слива. Запрещается выливать органические растворители в раковину, а также выбрасывать остатки твердых веществ в мусорную корзину.
- Вымойте за собой посуду, сдайте рабочее место дежурным по лаборатории или лаборанту.

1. УГЛЕВОДОРОДЫ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

- *Углеводороды – это органические соединения, в состав которых входят только два элемента: углерод и водород.*

Например: CH_4, C_2H_6, C_6H_6, C_8H_{10} и т.д., в общем виде – $\mathbf{C_xH_y}$.

Углеводороды имеют важное научное и практическое значение.

Во-первых, представления о строении и свойствах этих веществ служат основой для изучения органических соединений других классов, так как молекулы любых органических веществ содержат углеводородные фрагменты. Это фундамент органической химии, которая определяется как *наука, изучающая углеводороды и их производные*.

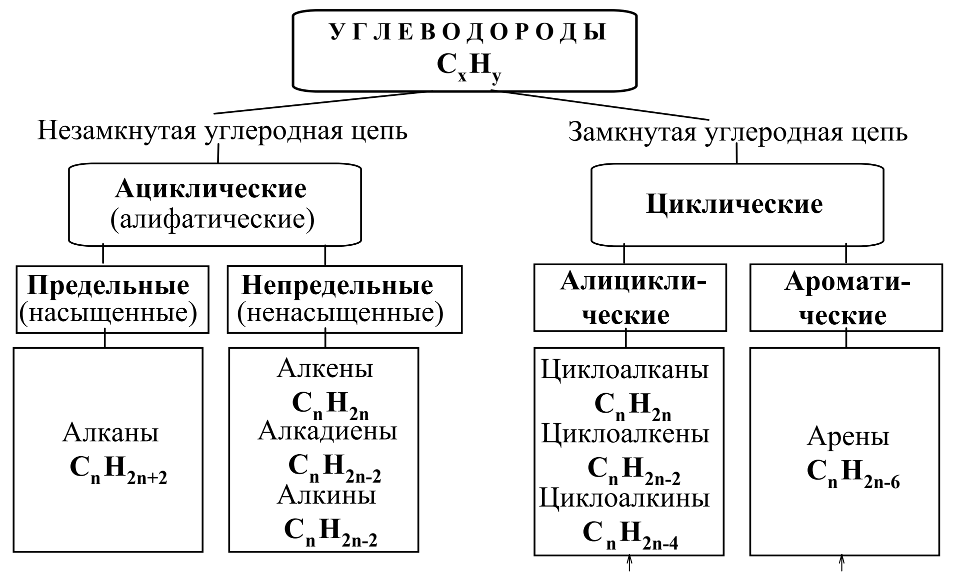
Во-вторых, знание свойств углеводородов позволяет понять их исключительную ценность как исходного сырья в производстве самых разнообразных веществ и материалов: пластмасс, каучуков, волокон, пленок, лаков, клеев, моющих средств, лекарственных препаратов, красителей, средств защиты растений, строительных и горюче-смазочных материалов и т.д.

Природными источниками углеводородов являются нефть, каменный и бурый угли, природный и попутный (нефтяной) газы, сланцы и торф. К сожалению, запасы этих полезных ископаемых на Земле не безграничны.

Углеводороды весьма многочисленны и разнообразны. Для их классификации используют два основных структурных признака:

1) строение углеродной цепи (углеродного скелета) молекулы;

2) наличие в цепи кратных связей C=C и/или C≡C (степень ненасыщенности).



1.1. АЛКАНЫ

• *Алканы – ациклические насыщенные (предельные) углеводороды общей формулы* $\mathbf{C_nH_{2n+2}}$.

Простейшие алканы:

CH_4 – *метан*, C_2H_6 – *этан*, C_3H_8 – *пропан*.

В соответствии с общей формулой алканы представляют собой ряд родственных соединений с однотипной структурой, в котором каждый последующий член ряда отличается от предыдущего на постоянную группу атомов CH_2 (метилен). Такая последовательность соединений называется *гомологическим рядом* (от греч. *homolog* – сходный), отдельные члены этого ряда – *гомологами*, а группа атомов, на которую различаются соседние гомологи, – *гомологической разностью*.

1.1.1. Строение алканов

Химическое строение алканов (порядок соединения атомов в молекулах) отражают их полные (развернутые) структурные формулы.

Структурные формулы простейших алканов

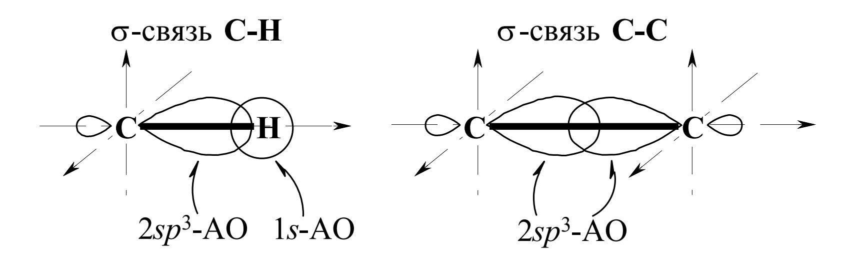
```
     H              H  H              H  H  H
     |              |  |              |  |  |
  H—C—H          H—C—C—H          H—C—C—C—H
     |              |  |              |  |  |
     H              H  H              H  H  H
```

метан *этан* *пропан*

Из этих формул следует, что в алканах имеются два типа химических связей: **С–С** и **С–Н**. Связь С–С является ковалентной неполярной. Связь С–Н – ковалентная слабополярная, так как углерод и водород близки по электроотрицательности (2,5 для насыщенного углерода и 2,1 для водорода). Энергия связи С–С 348 кДж/моль, длина связи 0,154 нм. Связь С–Н более прочная: ее энергия около 410 кДж/моль, длина связи 0,110 нм.

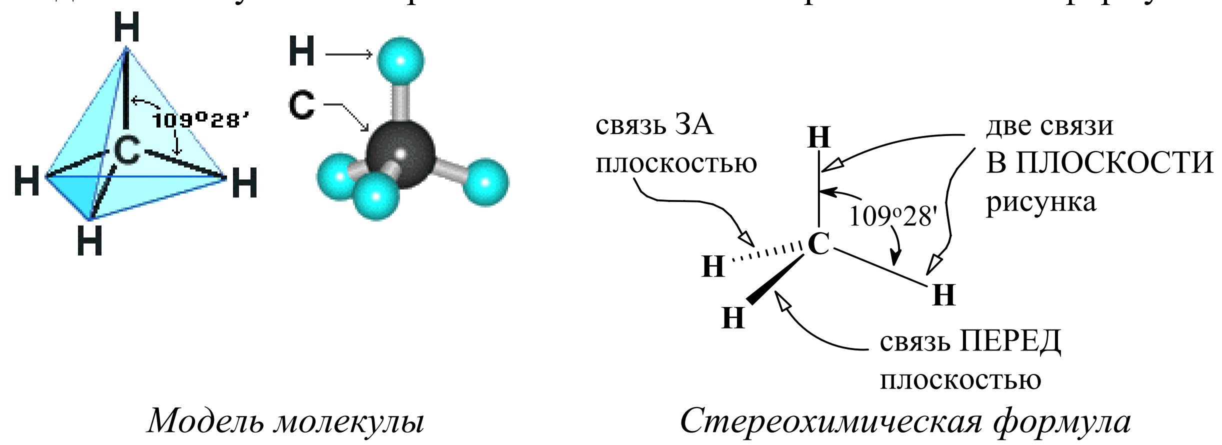
Структурные формулы не дают представления о пространственном строении молекул, которое существенно влияет на свойства вещества.

Пространственное строение, то есть взаимное расположение атомов молекулы в трехмерном пространстве, зависит от направленности атомных орбиталей (АО) этих атомов. Пространственное расположение АО углерода определяется типом его гибридизации [4]. Насыщенный атом углерода в алканах связан с четырьмя другими атомами, т.е. его состояние соответствует sp^3-гибридизации. В этом случае каждая из четырех $2sp^3$-АО углерода участвует в осевом (σ-) перекрывании с $1s$-АО водорода или с $2sp^3$-АО другого атома углерода, образуя σ-связи С–Н или С–С:



Четыре σ-связи углерода направлены в пространстве под углом 109°28′, что соответствует минимальному отталкиванию между четырьмя связывающими парами электронов. Поэтому молекула простейшего представителя алканов – метана CH_4 – имеет форму правильного тетраэдра, в центре которого находится атом углерода, а в вершинах – атомы водорода.

Пространственное строение метана можно представить с помощью модели молекулы и построенной на ее основе стереохимической формулы.



Модель молекулы *Стереохимическая формула*

В молекуле этана $H_3C–CH_3$ два тетраэдрических sp^3-атома углерода образуют более сложную пространственную конструкцию. Для молекул алканов, содержащих свыше 2-х углеродных атомов, характерны изогнутые формы.

Этан

н-Пентан

1.1.2. Номенклатура

- *Номенклатура органических соединений – система правил, позволяющих дать однозначное название каждому индивидуальному веществу.*

В настоящее время общепризнанной является международная систематическая номенклатура ИЮПАК (IUPAC) [2, 10].

Правилами ИЮПАК для простейших алканов приняты исторически сложившиеся (тривиальные) названия: CH_4 – *метан*, CH_3CH_3 – *этан*, $CH_3CH_2CH_3$ – *пропан*, $CH_3CH_2CH_2CH_3$ – *бутан*, $CH(CH_3)_3$ – *изобутан*.

Начиная с пятого гомолога, названия *нормальных* (неразветвленных) алканов строят в соответствии с числом атомов углерода, используя греческие числительные и суффикс ***-ан***: *пентан* (C_5), *гексан* (C_6), *гептан* (C_7), *октан* (C_8), *нонан* (C_9), *декан* (C_{10}), *ундекан* (C_{11}), *додекан* (C_{12}), *тридекан* (C_{13}), *тетрадекан* (C_{14}) , *пентадекан* (C_{15}) и т.д. [9].

В названиях *разветвленных* алканов используется *принцип замещения* (заместительная номенклатура ИЮПАК). Это значит, что углеводород с разветвленной цепью рассматривают как продукт замещения атомов водорода в нормальном (*н*-) алкане одновалентными углеводородными радикалами –R (т.е. остатками молекулы RH, из которой формально удален один атом водорода). При этом основу названия разветвленного алкана составляет название входящего в его конструкцию нормального алкана с наиболее длинной и наиболее разветвленной углеродной цепью.

Названия одновалентных углеводородных радикалов, произведенных от алканов, строят по названию соответствующего алкана, заменяя суффикс ***-ан*** на ***-ил***. Общее название таких радикалов *алкилы* (обозн. Alk), общая формула: **$-C_nH_{2n+1}$**.

Метану CH_4 и этану CH_3CH_3 соответствует по одному одновалентному радикалу: *метил* $-CH_3$ и *этил* $-CH_2CH_3$ (или $-C_2H_5$). Из пропана $CH_3CH_2CH_3$ можно построить два изомерных радикала $-C_3H_7$:

$$-CH_2-CH_2-CH_3$$

н-пропил
(нормальный пропил)

$$-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

изопропил

Радикалы подразделяются на *первичные*, *вторичные* и *третичные* в зависимости от того, у какого атома углерода (первичного, вторичного или третичного) находится свободная валентность. Атом углерода, связанный в цепи только с одним углеродным атомом, называется *первичным*, с двумя атомами углерода – *вторичным*, с тремя – *третичным*.

По этому признаку *н-пропил* относится к первичным радикалам, а *изопропил* – к вторичным.

Двум алканам C_4H_{10} (*н*-бутан и изобутан) соответствуют четыре изомерных радикала $-C_4H_9$. От *н*-бутана $CH_3CH_2CH_2CH_3$ производятся *н*-бутил $-CH_2CH_2CH_2CH_3$ (первичный радикал) и *втор*-бутил $-CH(CH_3)CH_2CH_3$ (вторичный радикал), от изобутана $CH(CH_3)_3$ – изобутил $-CH_2CH(CH_3)CH_3$ (первичный радикал) и *трет*-бутил $-C(CH_3)_3$ (третичный радикал).

При построении названия разветвленного алкана соблюдается следующий порядок.

1. Выбирают главную углеродную цепь, которая должна быть самой длинной и наиболее разветвленной. Называют ее как соответствующий нормальный алкан.

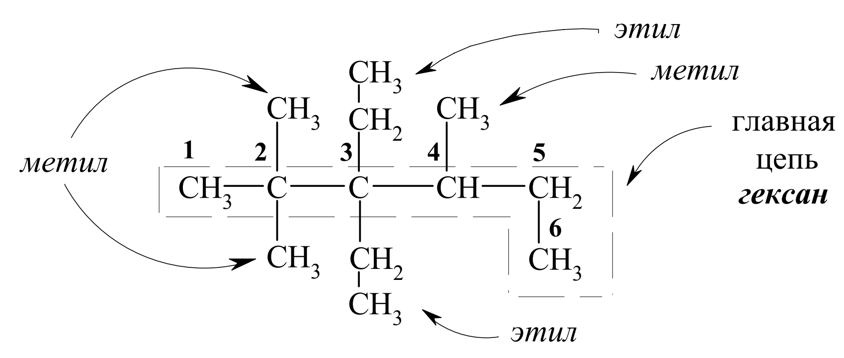
2. Нумеруют атомы углерода в цепи, начиная от конца, ближайшего к первому ответвлению.

3. Называют все радикалы (заместители), указав впереди цифры, обозначающие их местоположение в главной цепи. Эти цифры принято называть *локантами*. Если есть несколько одинаковых заместителей, то для каждого из них через запятую записывают локант, а их количество указывают умножающими приставками: *ди-*, *три-*, *тетра-* и т.д. Локанты ставят перед приставкой (префиксом) через дефис (например, *2,3-диметил*).

4. Названия всех заместителей располагают в алфавитном порядке, не включая в этот порядок умножающие приставки. Локанты и названия одного заместителя отделяют от другого дефисом. Например, *2-метил-4,4-диэтил*.

5. Объединяют все части названия по схеме: *префиксы* (локанты и названия углеводородных радикалов) и *корень* – название главной цепи как нормального алкана (греч. числительное + суффикс «*ан»*).

Пример построения названия разветвленного алкана



2,2,4-триметил-3,3-диэтилгексан

1.1.3. Изомерия

- *Изомерия – явление существования соединений (изомеров), которые имеют одинаковый качественный и количественный состав, но разное строение и свойства.*

В зависимости от характера отличий в строении изомеров различают *структурную* и *пространственную* изомерию (наглядно показано в [10]).

В ряду алканов проявляются оба типа изомерии. Подробнее см. [9].

Структурные изомеры – соединения одинакового состава (одной молекулярной формулы), отличающиеся порядком связывания атомов, то есть химическим строением молекул. Строение таких изомеров отражается структурными формулами.

Причиной структурной изомерии алканов является способность атомов углерода образовывать цепи различного строения. Этот вид изомерии называется *изомерией углеродного скелета*. В ряду алканов такая изомерия проявляется, начиная с алкана C_4H_{10}, который может существовать в виде двух изомеров:

$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$ *н-бутан* т.кип. -0,5 °C

$H_3C-CH(CH_3)-CH_3$ *метилпропан (изобутан)* т.кип. -11,4 °C

С увеличением числа углеродных атомов в молекуле количество изомеров резко возрастает. Например, молекулярной формуле C_5H_{12} соответствуют 3 изомера, число возможных изомеров C_8H_{18} равно 18, $C_{10}H_{22}$ – 75, а $C_{20}H_{42}$ – более 300 тыс.

Пространственные изомеры (стереоизомеры) – соединения одинакового состава, имеющие одинаковое химическое строение (одну структурную формулу), но различное расположение атомов молекул в трехмерном пространстве. Строение стереоизомеров изображают стереохимическими и проекционными формулами [10].

Из разновидностей стереоизомерии алканам свойственны:

– *оптическая изомерия (энантиомерия)*, обусловленная отсутствием симметрии в молекулах стереоизомеров, содержащих асимметрический атома углерода (например, C_2H_5-$\mathbf{C}^*H(CH_3)C_3H_7$ – *3-метилгексан*);

– *конформационная изомерия*, возникающая при внутримолекулярном вращении по σ-связям С–С.

1.1.4. Свойства алканов

Физические свойства алканов закономерно изменяются в гомологическом ряду: с ростом молекулярной массы увеличиваются температуры фазовых переходов и плотность гомологов. При нормальных условиях алканы C_1-C_4 – газы без запаха, C_5-C_{16} – жидкости с характерным бензиновым запахом, далее – твердые вещества без запаха.

Низшие газообразные гомологи, а также пары легкокипящих алканов (C_5-C_7) образуют с воздухом взрывоопасные смеси, что необходимо учитывать при использовании бытового газа, бензина и т.п.

Все алканы легче воды (относительная плотность меньше 1) и практически в ней не растворяются; хорошо растворимы в углеводородах, их галогенопроизводных, в простых и сложных эфирах.

Плотность, температуры кипения и плавления разветвленных алканов ниже, чем у их изомеров линейного строения. Это связано с менее плотной упаковкой разветвленных молекул и, соответственно, более слабыми ван-дер-ваальсовыми межмолекулярными взаимодействиями.

Химические свойства соединений определяются их строением, то есть природой входящих в состав молекул атомов и характером связей между ними.

Алканы содержат неполярные С–С и слабополярные С–Н ковалентные связи. Для таких связей характерен *гомолитический* разрыв на свободные радикалы. Поэтому реакции алканов происходят преимущественно по *радикальному механизму*.

Для радикальных реакций требуются довольно жесткие условия: повышенная температура, действие ультрафиолетового или радиоактивного излучения и/или присутствие инициаторов – источников активных свободных радикалов.

Гетеролитический разрыв связей С–С и С–Н в обычных условиях не происходит, поэтому ионные реакции для предельных углеводородов не типичны. Это проявляется в устойчивости алканов к действию полярных реагентов (кислот, щелочей, окислителей ионного типа: $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ и т.п.).

Предельная насыщенность алканов не допускает реакций присоединения, но не препятствует реакциям разложения, изомеризации, элиминирования (отщепления) и замещения.

В зависимости от того, какая связь в молекуле разрывается в первую очередь, реакции алканов подразделяются на следующие типы:

- с разрывом связей С–С происходят реакции *разложения* (крекинг алканов) и реакции *изомеризации* углеродного скелета;

- по связям С–Н возможны реакции *замещения* атома водорода или его *отщепления* (дегидрирование алканов), а также некоторые стадии крекинга и изомеризации алканов;

- атомы углерода в алканах находятся в наиболее восстановленной форме (степень окисления углерода, например, в метане равна –4, в этане –3), и в присутствии окислителей в определенных условиях могут происходить реакции *окисления* алканов с участием связей С–С и С–Н.

Реакции алканов не только характеризуют химические свойства этих соединений, но и показывают пути их практического использования, так как служат способами получения целого ряда ценных продуктов.

Крекинг – процесс термического разложения углеводородов, в основе которого лежат реакции расщепления углеродной цепи крупных молекул с образованием соединений с более короткой цепью. Термический и каталитический крекинг алканов являются основой переработки нефти.

При температуре 450–700 °С в молекулах алканов (условно, RCH_2CH_2R') прежде всего гомолитически разрываются связи С–С (более прочные связи С–Н при такой температуре в основном сохраняются). Образовавшиеся радикалы $R^\bullet$ и $^\bullet CH_2CH_2R'$ в результате диспропорционирования превращаются в алканы RH и алкены CH_2= CHR' с меньшим числом углеродных атомов. В общем виде этот процесс можно выразить схемой:

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_mH_{2m+2} + C_pH_{2p}, \text{ где } m + p = n$$

При более высокой температуре (свыше 1000 °С) происходит разрыв не только связей С–С, но и более прочных связей С–Н. Например, термический крекинг (пиролиз) метана используется для получения сажи (чистый углерод) и водорода: $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$

При каталитическом крекинге процесс деструкции алканов сопровождается реакциями их изомеризации и дегидрирования.

Изомеризация. Алканы нормального строения под влиянием катализаторов и при нагревании способны превращаться в разветвленные алканы без изменения состава молекул, то есть вступать в реакции изомеризации. В этих реакциях участвуют алканы, молекулы которых содержат не менее 4-х углеродных атомов. Например:

$$\underset{\textit{н-пентан}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3} \xrightarrow{100\,^\circ C,\ AlCl_3} \underset{\textit{2-метилбутан}}{CH_3-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H-CH_2-CH_3}$$

Изомеризация *н*-алканов имеет важное значение для улучшения качества бензина, поскольку разветвленные алканы повышают его детонационную устойчивость.

Дегидрирование. При нагревании алканов в присутствии катализаторов происходит их *каталитическое дегидрирование* – разрыв связей С–Н и отщепление атомов водорода. Катализаторы – металлы (Pt, Pd, Ni, Fe) или оксиды металлов (Cr_2O_3, Fe_2O_3, ZnO).

Строение продуктов дегидрирования зависит от условий реакции и длины основной цепи в молекуле исходного алкана.

- Из низших алканов C_2-C_4 при нагревании над Ni-катализатором получают алкены:

$$CH_3{-}CH_3 \xrightarrow[-H_2]{t,\ Ni} CH_2{=}CH_2 \qquad CH_3{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[-H_2]{t,\ Ni} CH_2{=}CH_2CH_3$$

этан → *этилен*; *пропан* → *пропен*

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{t,\ Ni} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + H_2$$

н-бутан → *бутен-2*

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{t,\ Ni} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 + H_2$$

н-бутан → *бутен-1*

В присутствии катализатора Cr_2O_3/Al_2O_3 при 450-650 °С из *н*-бутана получают также *бутадиен-1,3* $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$.

• Алканы, содержащие в основной цепи более 4-х атомов углерода, благодаря способности молекул принимать клешневидные конформации, могут вступать в реакции *дегидроциклизации* (дегидрирование с замыканием цепи в цикл). В случае *н*-пентана и его алкильных производных при нагревании над Pt-катализатором водород отщепляется от концевых атомов углеродной цепи и образуется пятичленный карбоцикл:

$$H_2C(H){-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_2(H) \xrightarrow{300\ ^oC,\ Pt} CH_3{-}C_5H_8{-}CH_3 + H_2$$

2,4-диметилпентан → *1,3-диметилциклопентан*

• В реакции алканов с основной цепью C_6 (и более) также происходит дегидроциклизация, но с образованием 6-членного цикла, который в этих условиях подвергается дальнейшему дегидрированию и превращается в энергетически более устойчивый бензольный цикл ароматического углеводорода (арена):

$$CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3,\ CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[-\ H_2]{350\text{-}400\ ^oC,\ Cr_2O_3} [C_6H_{11}{-}CH_3] \xrightarrow{-\ 3H_2} C_6H_5{-}CH_3$$

н-гептан → *метилциклогексан* → *метилбензол (толуол)*

Подобные реакции лежат в основе процесса *риформинга* – переработки нефти с целью получения аренов и водорода. Превращение *н*-алканов в арены ведет к улучшению детонационной стойкости бензина.

• Промышленное значение имеет реакция межмолекулярного дегидрирования метана для получения ацетилена:

$$H{-}CH_3 + H_3C{-}H \xrightarrow{1500\ ^oC} H{-}C{\equiv}C{-}H + 3H_2$$

ацетилен

Окисление. В зависимости от условий реакции алканы могут окисляться с образованием различных соединений.

При обычной температуре алканы не окисляются даже сильными окислителями ($H_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ и т.п.). С другой стороны, при внесении в открытое пламя алканы горят. При этом в избытке кислорода происходит их *полное окисление* до CO_2, где углерод имеет высшую степень окисления +4, и воды. Горение углеводородов приводит к разрыву всех связей С–С и С–Н и сопровождается выделением большого количества тепла (экзотермическая реакция). Этот процесс широко применяется для получения энергии в двигателях внутреннего сгорания, в тепловых электростанциях и др.

Уравнение реакции горения алканов в общем виде:

$$C_nH_{2n+2} + (3n+1)/2\ O_2 \longrightarrow n\ CO_2 + (n+1)\ H_2O + Q$$

При горении высших алканов (n>>1) кислорода, содержащегося в воздухе, может оказаться недостаточно для их полного окисления до CO_2. Тогда образуются продукты частичного окисления: *угарный газ* СО и *сажа*. Поэтому высшие алканы горят на воздухе коптящим пламенем, а выделяющийся попутно токсичный угарный газ (без запаха и цвета) представляет опасность для человека и животных.

Неполное окисление алканов в присутствии катализаторов при относительно невысокой температуре сопровождается разрывом только части связей С–С и С–Н. Каталитическое окисление используется для получения ценных кислородсодержащих продуктов: карбоновых кислот, кетонов и др. Например, при неполном окислении *н*-бутана в промышленности получают уксусную кислоту:

$$\underset{\textit{н-бутан}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3} + 3O_2 \longrightarrow \underset{\textit{уксусная кислота}}{2CH_3COOH} + 2H_2O$$

Высшие алканы ($n > 25$) в жидкой фазе под действием кислорода воздуха в присутствии солей марганца превращаются в смесь карбоновых кислот с длиной цепи C_{12}-C_{18}, которые используются для получения моющих средств и поверхностно-активных веществ.

Практическое значение имеет реакция неполного окисления метана перегретым водяным паром, в результате которой образуется смесь оксида углерода (II) с водородом – *синтез-газ*:

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{800\ ^oC,\ Ni} \underset{\textit{синтез- газ}}{3H_2 + CO}$$

Синтез-газ служит сырьем в производстве синтетического бензина (алканы C_6-C_{12}), метанола, формальдегида (*оксосинтез*) и других органических веществ, а также водорода.

Реакции замещения. В молекулах алканов связи С–Н пространственно более доступны для атаки другими частицами, чем менее прочные связи С–С. В определенных условиях происходит разрыв именно С–Н-связей и осуществляется замещение атомов водорода на другие атомы или группы атомов. Наиболее важными реакциями замещения в ряду алканов являются реакции *галогенирования*, *нитрования*, *сульфохлорирования* и *сульфоокисления*.

Галогенирование алканов – реакция замещения одного или нескольких атомов водорода в молекуле алкана на галоген. Продукты реакции называют галогеналканами или галогенопроизводными алканов (см. также 2.2).

Активность галогенов в этой реакции уменьшается в ряду: F > Cl > Br > I. Взаимодействие алканов с хлором и бромом происходит на свету и/или при нагревании. В этих условиях фтор реагирует очень бурно (со взрывом), а иод не вступает в реакцию.

Практическое значение имеет реакция хлорирования метана:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{хлорметан}}{CH_3Cl} + HCl$$

При достаточном количестве хлора реакция может продолжаться дальше и приводить к образованию смеси продуктов замещения 2-х, 3-х и 4-х атомов водорода:

$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} \underset{\text{хлорметан}}{CH_3Cl} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} \underset{\text{дихлорметан}}{CH_2Cl_2} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} \underset{\substack{\text{трихлорметан}\\ \text{(хлороформ)}}}{CHCl_3} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} \underset{\substack{\text{тетрахлор-}\\ \text{метан}}}{CCl_4}$$

Хлоропроизводные метана применяются в органическом синтезе, используются как растворители и фреоны, а CCl_4 и в качестве противопожарного средства.

Галогенирование алканов протекает по *радикальному цепному механизму,* то есть как цепь последовательных превращений с участием свободно-радикальных частиц. Механизм радикального замещения обозначается символом $\mathbf{S_R}$ (от англ. *Substitution Radical*).

Рассмотрим этот механизм на примере монохлорирования метана.

Стадия I: *зарождение (инициирование) цепи* – появление в зоне реакции свободных радикалов. Под действием световой энергии гомолитически разрывается связь в молекуле Cl**:**Cl на два атома хлора $^{\bullet}$Cl, являющихся свободными радикалами (частицами с неспаренным электроном):

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\bullet}$$

Стадия II: *развитие (рост) цепи*. Свободные радикалы, взаимодействуя с молекулами, порождают новые радикалы и развивают цепь превращений:

$$Cl^{\bullet} + CH_4 \longrightarrow HCl + {}^{\bullet}CH_3$$
$${}^{\bullet}CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl^{\bullet}$$

Реакция $Cl^{\bullet} + CH_4 \rightarrow CH_3Cl + H^{\bullet}$ не идет из-за высокой энергии активации, так как энергия атомарного водорода $H^{\bullet}$ значительно выше, чем метильного радикала ${}^{\bullet}CH_3$.

Стадия III: *обрыв цепи*. Радикалы, соединяясь (рекомбинируя) друг с другом, образуют молекулы и обрывают цепь превращений:

$${}^{\bullet}CH_3 + {}^{\bullet}CH_3 \xrightarrow[\text{быстро}]{} H_3C-CH_3$$
$${}^{\bullet}CH_3 + Cl^{\bullet} \xrightarrow[\text{быстро}]{} CH_3Cl$$

При хлорировании и бромировании алканов, содержащих в молекуле вторичные и третичные атомы углерода, легче всего идет замещение водорода у третичного атома, труднее у вторичного и еще труднее у первичного. Это объясняется относительной устойчивостью интермедиатов – промежуточно образующихся свободных радикалов. Вследствие делокализации неспаренного электрона за счет эффекта сверхсопряжения [4, 10] устойчивость свободных радикалов возрастает в ряду:

$$\mathbf{{}^{\bullet}CH_3 < {}^{\bullet}CH_2R < {}^{\bullet}CHR_2 < {}^{\bullet}CR_3}$$

Вообще для реакций радикального замещения в алканах характерен следующий порядок увеличения реакционной способности C–H-связей в соответствии с их энергией:

	$H_3C – H$	<	**$C_{перв.}– H$**	<	**$C_{втор.}– H$**	<	**$C_{трет.}– H$**
Энергия связи, кДж/моль	435		410		393		377

В реакциях галогенирования алканов атомарный хлор $Cl^{\bullet}$ как более активный реагент действует менее избирательно, чем бром $Br^{\bullet}$. Поэтому при хлорировании образуется смесь изомерных хлоралканов (первичных, вторичных, третичных). При бромировании реакция *региоселективна*, т.е. явно преобладает один из возможных продуктов. Например, при бромировании пропана основным продуктом реакции является 2-бромпропан (содержание изомерного 1-бромпропана $CH_2Br\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ в 50 раз меньше):

$$\underset{\text{пропан}}{CH_3-CH_2-CH_3} + Br_2 \xrightarrow{h\nu,\ 125\,^{o}C} \underset{\text{2-бромпропан}}{CH_3-CHBr-CH_3} + HBr$$

Нитрование. На алканы действует разбавленная азотная кислота при нагревании и давлении (*реакция Коновалова*). В результате происходит замещение атома водорода на остаток азотной кислоты – нитрогруппу $-NO_2$. Эту реакцию называют реакцией нитрования алканов, а продукты реакции – нитросоединениями или нитроалканами.

$$\underset{\text{алкан}}{R{-}H} + HO{-}NO_2 \xrightarrow{140\text{-}150\ ^oC,\ p} \underset{\text{нитроалкан}}{R{-}NO_2} + H_2O$$

Нитрование алканов происходит региоселективно (легче замещается водород при третичном, затем вторичном атомах углерода по сравнению с первичным).

Практическое значение имеют также реакции *сульфохлорирования* (I) и *сульфоокисления* (II) алканов C_{12}-C_{18}:

$$R\text{-}H + SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{алкансульфонил-хлорид}}{R\text{-}SO_2\text{-}Cl} + HCl \quad \text{(I)}$$

$$R\text{-}H + 2SO_2 + O_2 + H_2O \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{алкансульфо-ниловая кислота}}{R\text{-}SO_2\text{-}OH} + H_2SO_4 \quad \text{(II)}$$

Действием на продукты этих реакций гидроксидом натрия или калия получают соответствующие соли (алкансульфонаты), которые обладают моющими и поверхностно-активными свойствами.

1.1.5. Способы получения

Алканы выделяют из природных источников (природный и попутный нефтяной газы, нефть) и получают с помощью различных методов, основанных на химических превращениях.

1. Крекинг нефти (см. 1.1.4):

$$C_nH_{2n+2} \xrightarrow{t} \underset{\text{алканы}}{C_mH_{2m+2}} + \underset{\text{алкены}}{C_{n-m}H_{2(n-m)}}$$

При деструкции молекул высших алканов получается не только качественное горючее для двигателей, но и ценное сырье для органического синтеза.

2. Метан, помимо основного источника (природного газа), получают газификацией твердого топлива (гидрогенизацией углей) при повышенной температуре и давлении, катализатор Ni:

$$C + 2H_2 \longrightarrow CH_4$$

3. Из синтез-газа ($CO + H_2$) получают смесь алканов (см. 1.1.4):

$$nCO + (2n+1)\,H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

4. Гидрирование алкенов и алкинов над катализаторами (Pt, Pd, Ni):

$$\underset{\textit{Алкены}}{C_nH_{2n}} \xrightarrow{H_2} \underset{\textit{алканы}}{C_nH_{2n+2}} \xleftarrow{2H_2} \underset{\textit{алкины}}{C_nH_{2n-2}}$$

Для восстановления кратных связей используют также водород в момент выделения (натрий + этанол или цинк + кислота).

5. Восстановление галогеналканов (см. 2.3.5):

$$R\text{-}Hal + 2[H] \longrightarrow R\text{-}H + HHal$$

6. Реакция Вюрца – синтез из галогеналканов при действии металлическим натрием. Этим методом получают симметричные алканы, молекулы которых состоят из двух тождественных углеводородных фрагментов (способ удвоения углеродного скелета). Например:

$$\underset{\textit{изопропилбромид}}{2(CH_3)_2CHBr} + 2Na \longrightarrow \underset{\textit{2,3-диметилбутан}}{(CH_3)_2CH–CH(CH_3)_2} + 2NaBr$$

7. Получение алканов из солей карбоновых кислот:

а) сплавление со щелочью (*реакция Дюма*)

$$\underset{\textit{ацетат натрия}}{CH_3COO^-Na^+} + NaOH \xrightarrow{t} CH_4\uparrow + Na_2CO_3$$

б) анодный синтез (*реакция Кольбе*)

$$2RCOO^-Na^+ + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} \underbrace{R—R + 2CO_2\uparrow}_{\text{на аноде}} + \underbrace{H_2\uparrow + 2NaOH}_{\text{на катоде}}$$

8. Метан получают при разложении карбидов металлов (метанидов) водой:

$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 4Al(OH)_3\downarrow + 3CH_4\uparrow$$

1.2. АЛКЕНЫ

• *Алкены (этиленовые углеводороды, олефины) – это непредельные углеводороды, молекулы которых содержат двойную связь. Общая формула алкенов* $\mathbf{C_nH_{2n}}$.

Простейшие представители:

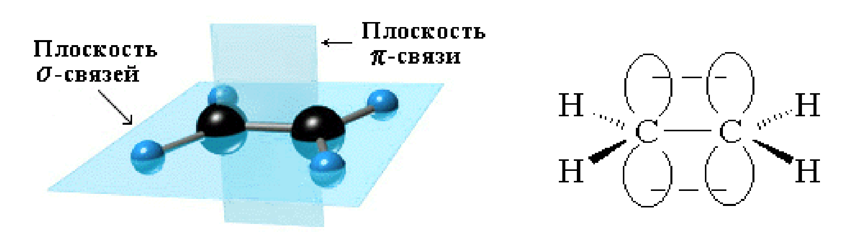
$CH_2{=}CH_2$ – *этилен* (*этен*), $CH_2{=}CH–CH_3$ – *пропилен* (*пропен*).

1.2.1. Общая характеристика

Основным структурным признаком алкенов является наличие связи С=С, в образовании которой участвуют два атома углерода в sp^2-гибридизованном состоянии [4]. Эта связь осуществляется двумя парами электронов и является сочетанием ковалентных σ- и π-связей. σ-Связь возникает при осевом перекрывании $2sp^2$-гибридных орбиталей, а π-связь – при боковом перекрывании $2p$-орбиталей соседних sp^2-атомов углерода.

По своей природе π-связь резко отличается от σ-связи: π-связь менее прочная вследствие меньшей эффективности перекрывания p-орбиталей и сосредоточения π-электронов вне межъядерной оси. Это определяет также бóльшую подвижность π-электронов, т.е. высокую поляризуемость π-связи.

σ-Связи, образуемые тремя $2sp^2$-гибридными орбиталями углерода, находятся в одной плоскости под углом 120°. Поэтому молекула простейшего алкена – этилена – имеет плоское строение:



Номенклатура. Названия алкенов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) путем замены суффикса ***-ан*** на ***-ен***: этан → эт**ен**; пропан → проп**ен**; бутан → бут**ен** и т.д.

Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя двойную связь (при этом она может быть не самой длинной). Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к двойной связи конца цепи. Цифра, обозначающая положение двойной связи, ставится обычно после суффикса ***-ен***. Например:

```
 6    5     4    3   2    1
CH3–CH–CH2–C=CH–CH3          5-метил-3-пропилгексен-2
     |        |
    CH3      CH2–CH2–CH3
```

Для простейших алкенов применяются также исторически сложившиеся названия: *этилен* (этен), *пропилен* (пропен), *бутилен* (бутен-1), *изобутилен* (2-метилпропен).

В номенклатуре органических соединений наиболее часто используются следующие одновалентные радикалы алкенов:

$-CH=CH_2$ – *винил*, $-CH_2–CH=CH_2$ – *аллил*.

Изомерия. В ряду алкенов проявляется более разнообразная изомерия по сравнению с алканами.

Структурная изомерия

– изомерия положения кратной связи, начиная с C_4H_8:

$CH_2=CH-CH_2-CH_3$ (*бутен-1*) и $CH_3-CH=CH-CH_3$ (*бутен-2*);

– изомерия углеродного скелета (с C_4H_8), например:

$CH_2=CH-CH_2-CH_3$ (*бутен-1*) и $CH_2=C(CH_3)_2$ (*метилпропен*);

– межклассовая изомерия с циклоалканами, начиная с C_3H_6:

$H_2C=CH-CH_3$ — *пропен*

H_2C—CH_2—CH_2 (цикл) — *циклопропан*

Пространственная изомерия алкенов связана с различным положением заместителей относительно двойной связи, вокруг которой невозможно внутримолекулярное вращение (π-*диастереомерия*) [10].

Алкены, имеющие у каждого из двух атомов углерода при двойной связи различные заместители, могут существовать в виде двух π-диастереомеров (*цис*- и *транс*-, или Z- и E-), отличающихся расположением заместителей относительно плоскости π-связи. Например, в молекуле бутена-2 $CH_3–CH=CH–CH_3$ группы CH_3 могут находиться либо по одну сторону от плоскости π-связи в *цис*-изомере, либо по разные стороны в *транс*-изомере. Пространственное строение π-диастереомеров отражают их проекционные формулы:

цис-изомер: H(H)C=C(H)(CH$_3$), H_3C и CH_3 по одну сторону — *(Z)-бутен-2*

транс-изомер: H(H_3C)C=C(CH_3)(H) — *(E)-бутен-2*

π-Диастереомеры отличаются не только физическими, но и химическими свойствами, поскольку сближение или удаление частей молекулы друг от друга в пространстве способствует или препятствует химическому взаимодействию.

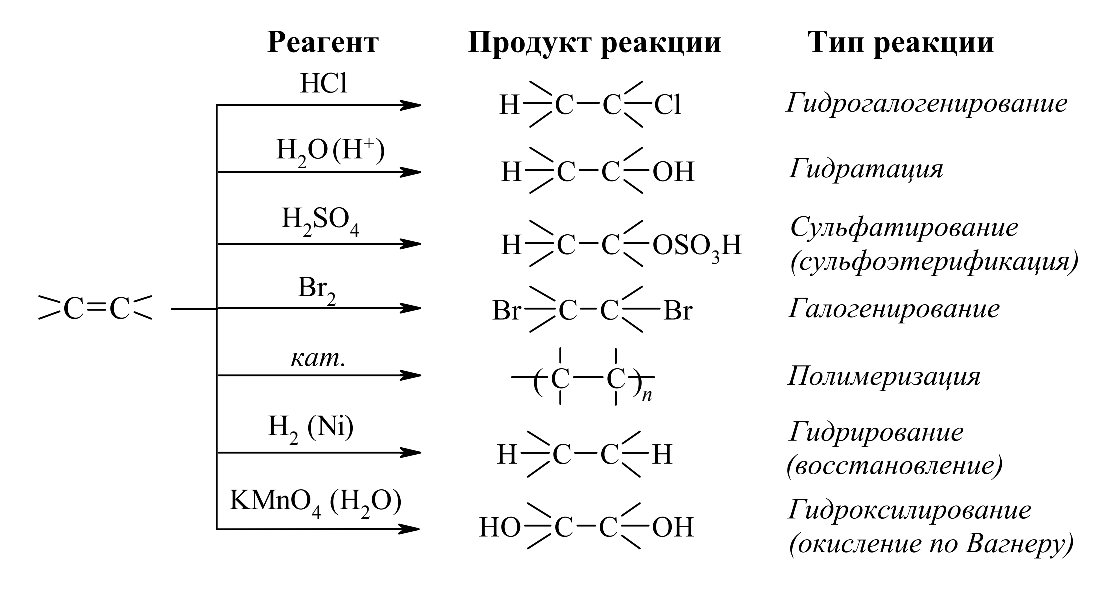
Физические свойства алкенов сходны с алканами. Низшие гомологи C_2H_4-C_4H_8 – газы, алкены C_5H_{10}-$C_{17}H_{34}$ – жидкости, далее – твердые вещества. Алкены практически нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в неполярных органических растворителях (бензол, тетрахлорметан, эфиры и т.п.).

1.2.2. Химические свойства алкенов

Реакционная способность алкенов определяется прежде всего наличием в их молекулах связи С=С, которая значительно активнее одинарных связей С–С и С–Н. Поэтому алкены более реакционноспособны по сравнению с алканами.

1.2.2.1. Реакции присоединения

Алкены вступают в реакции присоединения с различными реагентами.



Возможные механизмы этих реакций определяются особенностями связи С=С.

1. За счет π-электронов на двойной связи в молекулах алкенов сосредоточена повышенная электронная плотность. Поэтому связь С=С склонна подвергаться атаке электрофильным (электронодефицитным) реагентом. В этом случае будет происходить гетеролитический разрыв π-связи, и реакция пойдет по механизму *электрофильного присоединения*, который обозначается символом $\mathbf{Ad_E}$ (от англ. *Addition Electrophilic*).

2. С другой стороны, углерод-углеродная π-связь, являясь неполярной, в определенных условиях может разрываться гомолитически, и тогда реакция будет идти по механизму *радикального присоединения* – $\mathbf{Ad_R}$ (от англ. *Addition Radical*).

Таким образом, механизм присоединения зависит не только от строения алкена, но и от природы реагента и условий проведения реакции.

Электрофильное присоединение ($\mathbf{Ad_E}$) – механизм реакции присоединения электрофильных реагентов к реакционному центру субстрата.

Электрофильные реагенты (электрофилы) – это частицы (катионы или молекулы), имеющие свободную орбиталь на внешнем электронном уровне и способные предоставить её для образования связи по донорно-акцепторному типу (например: H^+, CH_3^+, Br^+, NO_2^+, $AlCl_3$). Являясь акцепторами пары электронов, электрофилы относятся к кислотам Льюиса [4].

Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводородов)

$$>C=C< \; + \; \mathbf{HX} \longrightarrow -\underset{\mathbf{H}}{\overset{|}{C}}-\underset{\mathbf{X}}{\overset{|}{C}}-$$

Реакция идет с гетеролитическим разрывом связей в молекулах алкена и галогеноводорода HX (X – галоген) по механизму Ad_E. Электрофилом является протон (H^+) в составе молекулы HX.

Механизм Ad_E включает несколько элементарных стадий:

$$>C=C< \; + \; \overset{\delta+}{H}\!\downarrow\!\overset{\delta-}{X} \; \underset{\textit{быстро}}{\overset{\text{I стадия}}{\rightleftarrows}} \; \left[>C\overset{\overset{\mathbf{H}^+}{\uparrow}}{=}C< \right] X^- \; \underset{\textit{медленно}}{\overset{\text{II стадия}}{\rightleftarrows}} \; -\overset{\mathbf{H}}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\overset{+}{C}< \;\; X^-$$

π-*комплекс* *карбокатион*

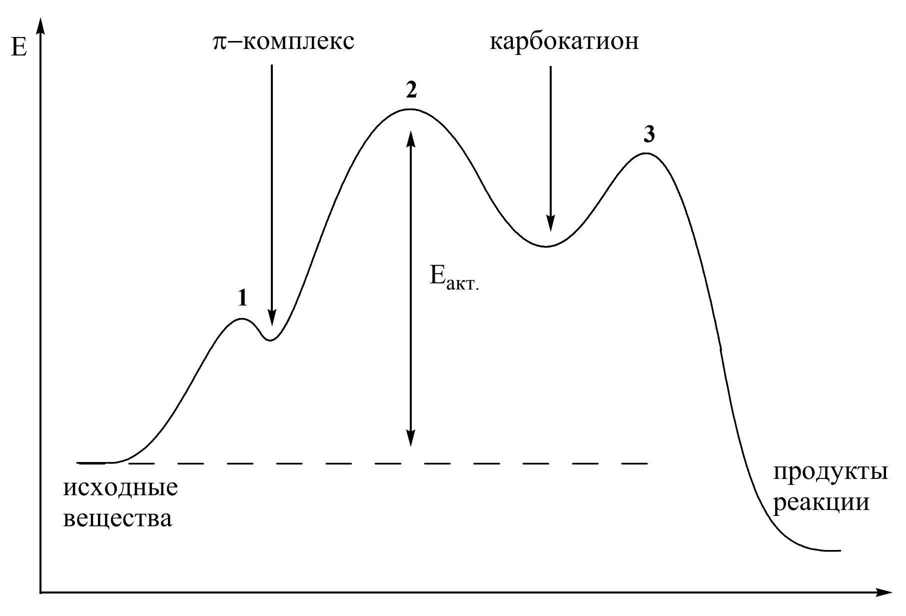
$$-\overset{\mathbf{H}}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\overset{+}{C}< \; + \; \mathbf{X^-} \; \underset{\textit{быстро}}{\xrightarrow{\text{III стадия}}} \; -\overset{\mathbf{H}}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{\mathbf{X}}{\overset{|}{C}}-$$

Стадия I: образование промежуточной частицы, называемой π-*комплексом*. Это донорно-акцепторный комплекс, который возникает в результате взаимодействия π-электронного облака (двухэлектронной π-молекулярной орбитали) связи С=С и вакантной 1*s*-орбитали катиона H^+, образующегося при диссоциации молекулы HX.

Стадия II (лимитирующая): образование промежуточного карбокатиона. Электрофил H^+ присоединяется к алкену за счет электронной пары π-связи, образуя новую σ-связь С–Н по донорно-акцепторному типу.

Стадия III: взаимодействие карбокатиона с анионом X^-, образовавшимся при диссоциации HX, которое приводит к продукту реакции.

Ниже показано, как изменяется энергия на различных стадиях реакции:



1, 2, 3 - переходные состояния стадий I, II, и III

Переходное состояние на стадии II (образование промежуточного карбокатиона) обладает наибольшей энергией (точка 2). Поэтому данная стадия является самой медленной и лимитирует общую скорость реакции.

В реакции присоединения HX к симметричным алкенам ($CH_2{=}CH_2$, $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$ и т.п.) всегда образуется один продукт.

В случае *несимметричных алкенов* (например, пропена $CH_2{=}CHCH_3$) можно предположить два направления реакции, приводящих к образованию двух изомерных продуктов:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + HX \longrightarrow \begin{cases} CH_2X{-}CH_2{-}CH_3 \\ CH_3{-}CHX{-}CH_3 \end{cases}$$

Установлено, что присоединение галогеноводородов к алкенам несимметричного строения идет региоселективно по *правилу* ***Марковникова***:

- *в реакциях присоединения полярных молекул HX к несимметричным алкенам водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи (т.е. к атому углерода, связанному с наибольшим числом атомов водорода).*

Например, в реакции HCl с пропеном из двух возможных структурных изомеров – 1-хлорпропана и 2-хлорпропана – преимущественно образуется последний:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + HCl \longrightarrow \begin{cases} \not\to CH_2Cl{-}CH_2{-}CH_3 \text{ (1-хлорпропан)} \\ \to CH_3{-}CHCl{-}CH_3 \text{ (2-хлорпропан)} \end{cases}$$

Эта закономерность была первоначально установлена эмпирически. В современной органической химии дано теоретическое обоснование правила Марковникова на основе положения о влиянии электронного строения молекул на их реакционную способность.

Правило Марковникова объясняется как распределением электронной плотности в статическом (нереагирующещем) состоянии молекулы (*статический фактор*), так и относительной устойчивостью интермедиатов – промежуточных карбокатионов (*динамический фактор*).

1. Электронная плотность в молекуле $CH_3–CH=CH_2$ до вступления в реакцию распределена неравномерно (статический фактор). Это обусловлено тем, что метильная группа CH_3 за счет суммирования небольшой полярности трех C–H-связей является донором электронов, т.е. проявляет +*I*-эффект по отношению к соседним атомам углерода. Это вызывает смещение подвижных π-электронов двойной связи в сторону более гидрогенизированного атома углерода и появлению на нем частичного отрицательного заряда (δ–). На другом, менее гидрогенизированном, атоме углерода возникает частичный положительный заряд (δ+). Поэтому атака электрофильной частицы H^+ происходит по более гидрогенизированному углеродному атому, а остаток X^- (например, Cl^-) присоединяется к менее гидрогенизированному атому углерода:

$$H_3C \rightarrow \overset{\delta+}{CH} = \overset{\delta-}{CH_2} + \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{Cl} \longrightarrow CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3$$

2. Более важную роль играет относительная устойчивость карбокатионов, образующихся на лимитирующей стадии реакции (динамический фактор). Реакция идет в том направлении, на котором образуется наиболее стабильный интермедиат.

$$CH_2=CH-CH_3 + H-Cl \xrightarrow{-Cl^-} \begin{cases} CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3 \ (I) & \textit{вторичный карбокатион} \\ H_2\overset{+}{C}-CH_2-CH_3 \ (II) & \textit{первичный карбокатион} \end{cases}$$

Устойчивость карбокатиона возрастает с увеличением числа алкильных групп, которые за счет +*I*-эффекта и сверхсопряжения уменьшают положительный заряд на атоме углерода [4, 10]. Поэтому вторичный карбо-

катион (I) более устойчив, чем первичный (II), и для его образования на лимитирующей стадии требуется более низкая энергия активации.

Современная формулировка правила Марковникова:

- *электрофильное присоединение к двойной связи идет через образование наиболее устойчивого карбокатиона.*

Следует отметить, что правило Марковникова в его классической формулировке соблюдается только для электрофильных реакций самих алкенов и их производных с электронодонорными заместителями. В случае производных с электроноакцепторными группами или при изменении механизма реакции идут против правила Марковникова.

Присоединение против правила Марковникова наблюдается в случаях, когда заместитель при двойной связи оттягивает электронную плотность на себя, т.е. проявляет электроноакцепторные свойства (*–I* и/или *–M*-эффекты). Например, в реакции 3,3,3-трифторпропена $F_3C–CH=CH_2$ с HX водород присоединяется к менее гидрогенизированному атому углерода, а X – к более гидрогенизированному. Это обусловлено тем, что группа $-CF_3$ проявляет *–I*-эффект и π-электроны связи C=C смещены к менее гидрогенизированному атому углерода. Кроме того, катион $CF_3–CH_2\rightarrow CH_2^+$ более устойчив, чем $CF_3–CH^+\leftarrow CH_3$.

$$F\leftarrow \overset{F\uparrow}{\underset{F\downarrow}{C}}\leftarrow \overset{\delta-}{CH}=\overset{\delta+}{CH_2} + \overset{\delta+}{H}—\overset{\delta-}{X} \longrightarrow F_3C-\underset{H}{\underset{|}{CH}}—\underset{X}{\underset{|}{CH_2}}$$

Если реакция присоединения идет не по электрофильному, а, например, по радикальному механизму (Ad_R), то правило Марковникова также не соблюдается. Так, реакция HBr с пропеном в присутствии пероксидов (H_2O_2 или R_2O_2), образующих свободнорадикальные частицы ($HO^\bullet$ или $RO^\bullet$), происходит по радикальному механизму как антимарковниковское присоединение.

1. $HO \overset{\bullet}{\underset{\bullet}{|}} OH \xrightarrow{t} 2\ HO^{\bullet}$ 2. $HO^{\bullet} + HBr \longrightarrow H_2O + Br^{\bullet}$

пероксид водорода

3. $CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{Br^{\bullet}}$

I: $\underset{Br}{CH_2}{-}\overset{\bullet}{C}H{-}CH_3$ (*вторичный радикал*) $\xrightarrow[-Br^{\bullet}]{HBr}$ $\underset{Br}{CH_2}{-}\underset{H}{CH}{-}CH_3$ (*1-бромпропан*)

II: $\xcancel{\longrightarrow}\ \overset{\bullet}{C}H_2{-}\underset{Br}{CH}{-}CH_3$ (*первичный радикал*) $\xrightarrow[-Br^{\bullet}]{HBr}$ $\underset{H}{CH_2}{-}\underset{Br}{CH}{-}CH_3$ (*2-бромпропан*)

В этом случае преимущественное направление I обусловлено образованием более стабильного за счет сверхсопряжения вторичного радикала.

Гидратация. Реакция присоединения воды к алкенам происходит в присутствии минеральной кислоты (донора протонов) по механизму электрофильного присоединения.

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[\text{медленно}]{H^+} CH_3{-}\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow[\text{быстро}]{H\ddot{O}H} CH_3{-}CH_2{-}\underset{H}{\overset{+}{O}}{-}H \xrightarrow[\text{быстро}]{-H^+} CH_3{-}CH_2{-}OH$$

катион этилгидроксония

Реакции несимметричных алкенов идут по правилу Марковникова:

$$R\text{-}CH{=}CH_2 + H_2O\ (H^+) \longrightarrow R\text{-}CH(OH)CH_3$$

Присоединение серной кислоты (реакция сульфоэтерификации или сульфатации). Алкены растворяются в холодной концентрированной серной кислоте с образованием алкилгидросульфатов (сложных эфиров серной кислоты):

$$CH_2{=}CH\text{-}R + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3\text{-}CHR\text{-}OSO_3H$$

Это свойство используется для очистки алканов и галогеналканов, нерастворимых в серной кислоте, от примесей алкенов.

При нагревании с водой алкилгидросульфаты гидролизуются с выделением спирта:

$$CH_3\text{-}CHR\text{-}OSO_3H + H_2O \rightarrow CH_3\text{-}CHR\text{-}OH + H_2SO_4$$

Галогенирование. Присоединение галогенов по двойной связи C=C происходит легко в обычных условиях (при комнатной температуре, без катализатора). Например, быстрое обесцвечивание красно-бурой окраски раствора брома в воде (бромной воды) или в органическом растворителе служит *качественной реакцией* на наличие кратной связи:

$$CH_3-CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3-\underset{Br}{CH}-\underset{Br}{CH_2}$$

1,2-дибромпропан

Эти реакции протекают по механизму электрофильного присоединения с гетеролитическим разрывом связей в молекулах галогена и алкена. Электрофильными реагентами в реакциях галогенирования алкенов являются катионы галогенов.

При бромировании, например, роль электрофила выполняет Br^+. Как этот катион образуется из неполярной молекулы Br_2?

1. В водном растворе молекулы Br_2 диспропорционируют по схеме:

$$Br_2 + H_2O \rightleftarrows HBr + HBrO$$

Диссоциация сильной бромоводородной кислоты HBr приводит к образованию большого количества протонов, которые взаимодействуют с неподеленными электронными парами атомов кислорода слабой бромноватистой кислоты HOBr:

$$HBr \rightleftarrows H^+ + Br^-$$

$$H^+ + :\underset{H}{O}-Br \rightleftarrows H-\overset{+}{\underset{H}{O}}-Br \text{ или } [H_2OBr]^+$$

Образовавшийся катион $[H_2OBr]^+$ распадается с выделением воды и электрофильной частицы Br^+:

$$H-\overset{+}{\underset{H}{O}}-Br \rightleftarrows H_2O + \mathbf{Br^+}$$

2. В неводной среде (раствор брома в органическом растворителе, например, в CCl_4) гетеролитический разрыв связи Br–Br происходит вследствие ее поляризации под влиянием области повышенной электронной плотности у двойной связи в молекуле алкена (π-электронного облака).

$$H_2C=CH_2 \longrightarrow \overset{\delta+}{Br}\longrightarrow\overset{\delta-}{Br} \rightleftarrows H_2C{=}CH_2\longrightarrow Br^+ + :Br^-$$

π-комплекс

Полимеризация – реакция образования высокомолекулярных соединений (полимеров) путем последовательного присоединения молекул мономера к растущей цепи [9].

Схематически реакции этого типа записывают следующим образом:

$$nH_2C{=}CH_2 \xrightarrow{\text{кат.}} (-CH_2-CH_2-)_n$$
полиэтилен

$$nH_2C{=}CH(CH_3) \xrightarrow{\text{кат.}} (-CH_2-CH(CH_3)-)_n$$
полипропилен

Однако следует учитывать, что полимеризация является *цепным* процессом, включающим следующие стадии:

– *инициирование* (зарождение активных центров – свободных радикалов или ионов);

– *рост цепи* (последовательное присоединение молекул мономера к растущему активному центру – макрорадикалу или макроиону);

– *обрыв цепи* (дезактивация активных центров).

Полимеризация алкенов, в особенности, этилена и пропилена имеет исключительно важное практическое значение.

Для инициирования радикальной полимеризации этилена используются источники свободных радикалов (кислород, пероксиды). В случае катионной полимеризации (например, изобутилена) катализаторами являются кислоты Льюиса. Металлоорганические соединения применяют для координационно-ионной полимеризации этилена и пропилена (пропена).

Гидрирование. Водород присоединяется к алкенам по связи C=C с образованием алканов. Реакция идет при нагревании в присутствии металлов (Pt, Pd или Ni) в качестве катализаторов:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{\text{Ni, t}} CH_3{-}CH_2{-}CH_3$$
пропен *пропан*

Присоединение водорода к атомам углерода в алкенах приводит к понижению степени их окисления:

$$\overset{-3}{C}H_3{-}\overset{-1}{C}H{=}\overset{-2}{C}H_2 + H_2 \longrightarrow \overset{-3}{C}H_3{-}\overset{-2}{C}H_2{-}\overset{-3}{C}H_3$$

Именно поэтому гидрирование алкенов относят к реакциям их *восстановления*.

1.2.2.2. Радикальное аллильное замещение

Алкильная группа при двойной связи, как отмечалось выше, оказывает влияние на ориентацию в реакциях присоединения к алкенам. С другой стороны, и двойная связь влияет на реакционную способность соседней алкильной группы, определяя подвижность атома водорода в этой группе.

В условиях, способствующих радикальным реакциям, возможен гомолитический разрыв связи $C(sp^3)$–H в α-звене (соседнем с кратной связью). При этом образуется устойчивый *аллильный радикал*. Его стабилиза-

ция обусловлена сопряжением неспаренного электрона с кратной связью (*p*,π-сопряжение [4]):

$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}\dot{C}H\text{-}R' \longleftrightarrow R\text{-}\dot{C}H\text{-}CH{=}CH\text{-}R'$$

свободный радикал аллильного типа

При высоких температурах пропен реагирует с хлором, образуя *аллилхлорид* – продукт радикального замещения (S_R):

$$Cl{:}Cl \xrightarrow{300\ ^oC} 2Cl^{\bullet}$$

$$H_2C{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow[-HCl]{Cl^{\bullet}} H_2C{=}CH{-}\dot{C}H_2 \xrightarrow[-Cl^{\bullet}]{Cl_2} H_2C{=}CH{-}CH_2Cl$$

пропен → *аллил-радикал* → *аллилхлорид*

Эта реакция проводится на одной из стадий промышленного синтеза *глицерина* из пропена.

1.2.2.3. Изомеризация

Алкены вступают в реакцию изомеризации при нагревании в присутствии катализаторов (например, Al_2O_3).

Изомеризация алкенов приводит или к перемещению π–связи:

$$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{t,\ катализатор} H_3C{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

бутен-1 → *бутен-2*

или к перестройке углеродного скелета:

$$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{t,\ катализатор} H_2C{=}C(CH_3){-}CH_3$$

бутен-1 → *2-метилпропен (изобутилен)*

1.2.2.4. Окисление

Алкены легко окисляются многими окислителями. При мягком окислении разрывается π-связь, а при жестком – и π-, и σ-связи. Поэтому строение продуктов окисления алкенов зависит от условий реакции и природы окислителя.

1. Мягкое окисление алкенов водным раствором перманганата калия (*реакция Вагнера*) приводит к образованию *гликолей* – двухатомных спиртов с соседним (вицинальным) расположением гидроксильных групп (*виц*-диолов). Эту реакцию называют также *гидроксилированием алкенов*:

$$>C=C< + [O] + H_2O \xrightarrow{KMnO_4} -\underset{OH}{\overset{|}{C}}-\underset{OH}{\overset{|}{C}}-$$

*гликоль (виц-*диол*)*

Полное уравнение реакции гидроксилирования этилена:

$$3CH_2{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3HO{-}CH_2CH_2{-}OH + 2KOH + 2MnO_2\downarrow$$

этиленгликоль

В ходе реакции Вагнера происходит обесцвечивание фиолетовой окраски раствора $KMnO_4$ и выпадение бурого осадка MnO_2. Поэтому она служит также *качественной реакцией* на кратную связь (*проба Байера*).

2. При окислении алкенов пероксикислотами R-COOOH образуются *эпоксиды* (реакция *эпоксидирования*):

$$>C=C< + CH_3{-}C(=O){-}O{-}O{-}H \longrightarrow >C\overset{O}{—}C< + CH_3{-}C(=O){-}O{-}H$$

пероксиуксусная кислота — *эпоксид (оксиран)*

Простейший эпоксид – *этиленоксид* – получают в промышленности каталитическим окислением этилена кислородом воздуха:

$$2\,CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{Ag,\,300\,^{o}C} 2\,H_2C\overset{O}{—}CH_2$$

этиленоксид

Эпоксиды служат ценными промежуточными продуктами при получении ряда биологически активных веществ и эпоксидных полимеров.

3. Промышленное значение имеет реакция каталитического окисления этилена до *ацетальдегида* (экологически чистый и безотходный метод):

$$2\,CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{PdCl_2/CuCl_2} 2\,CH_3{-}C(=O){-}H$$

ацетальдегид

4. Алкены легко окисляются озоном (реакция *озонирования*). При этом происходит расщепление π- и σ-связей в группе C=C и образуются циклические пероксиды – *озониды*, которые, подобно большинству соединений, содержащих пероксидные связи (-O–O-), взрывоопасны. Озониды обычно не выделяют, а разлагают водой в присутствии восстановителей или без них. В качестве восстановителя используют цинк в уксусной кислоте. При восстановительном гидролизе озонидов образуются карбонильные соединения (альдегиды и/или кетоны), которые, как правило, легко удается выделить и идентифицировать. Без восстановителей процесс за-

вершается образованием карбоновых кислот и/или кетонов, т.к. альдегиды легко окисляются до соответствующих кислот.

Последовательность реакций озонирования алкенов и гидролиза озонидов называют *озонолизом*. Этот процесс используется для установления положения двойных связей в алкенах по строению полученных продуктов.

$$CH_3-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}=CH-CH_3 \xrightarrow[-80^\circ C]{O_3} \underset{\text{озонид}}{(H_3C)_2C\langle O-O,\ O\rangle CH-CH_3} \xrightarrow[-H_2O_2]{H_2O\ (Zn)} \underset{\text{ацетон}}{H_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3} + \underset{\text{ацетальдегид}}{H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3}$$

озонирование *гидролиз*

5. При жестком окислении алкенов кипящим концентрированным раствором $KMnO_4$ в кислой среде происходит полный разрыв двойной связи (*деструктивное окисление)*:

$$\underset{\text{3-метилпентен-2}}{CH_3-CH=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_2-CH_3} + 3\,[O] \xrightarrow{KMnO_4(H^+),\ t} \underset{\text{уксусная (этановая) кислота}}{CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}}=O} + \underset{\text{метилэтилкетон (бутанон-2)}}{O=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_2-CH_3}$$

Эта реакция позволяет установить строение алкена по образовавшимся продуктам.

6. Полное окисление (реакция *горения*):

$$2C_nH_{2n} + 3n\ O_2 \longrightarrow 2n\ CO_2 + 2n\ H_2O + Q$$

Газообразные алкены образуют с кислородом и воздухом взрывоопасные смеси.

1.2.3. Способы получения

В природе алкены встречаются в значительно меньшей степени, чем предельные углеводороды, по-видимому, вследствие своей высокой реакционной способности. Поэтому их получают с использованием различных реакций.

I. Крекинг алканов (см. 1.1.4).

II. Отщепление (элиминирование) двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода с образованием между ними π-связи (*реакции β-элиминирования*). К наиболее важным реакциям этого типа относятся дегидрогалогенирование, дегидратация, дегалогенирование и дегидрирование соответствующих исходных соединений.

1. Дегидрогалогенирование галогеналканов при действии спиртового раствора щелочи (см. 2.3.2).

$$CH_3-\underset{Br}{CH}-\underset{H}{CH_2} + KOH \xrightarrow{спирт} CH_3-CH{=}CH_2 + KBr + H_2O$$

Если в молекуле галогеналкана атомы углерода, соседние с группой C-Hal, отличаются числом водородных атомов, то возможно образование изомерных алкенов с разным положением двойной связи. В этом случае направление реакции определяется *правилом Зайцева*:

- *в реакции β-элиминирования группы HX атом водорода отщепляется преимущественно от наименее гидрогенизированного атома углерода.*

Современная формулировка: *реакции β-элиминирования идут с образованием более замещенных при двойной связи алкенов* (такие алкены обладают меньшей энергией и более устойчивы).

В соответствии с этим правилом, например, при дегидробромировании 2-бромбутана преимущественно образуется бутен-2:

$$CH_3-CH_2-CHBr-CH_3 + KOH \xrightarrow{спирт} CH_3-CH{=}CH-CH_3 + KBr + H_2O$$

2. Дегидратация спиртов при нагревании с концентрированной серной кислотой (см. 3.4.2). Отщепление воды от соседних атомов углерода также происходит по правилу Зайцева.

$$CH_3-\underset{H}{CH}-\underset{OH}{CH}-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4,\ t} CH_3-CH{=}CH-CH_3 + H_2O$$

3. Дегалогенирование дигалогеналканов, имеющих атомы галогена у соседних атомов углерода (*виц*-дигалогенидов), при действии активных металлов:

$$CH_2Br-CHBr-CH_3 + Zn \rightarrow CH_2{=}CH-CH_3 + ZnBr_2$$

4. Дегидрирование алканов (см. 1.1.4):

$$CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow{Cr_2O_3,\ 500\ ^oC} CH_3-CH{=}CH_2 + H_2$$

1.3. АЛКИНЫ

• *Алкины (ацетиленовые углеводороды) – непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат тройную связь* C≡C.

Общая формула алкинов $\mathbf{C_nH_{2n-2}}$.

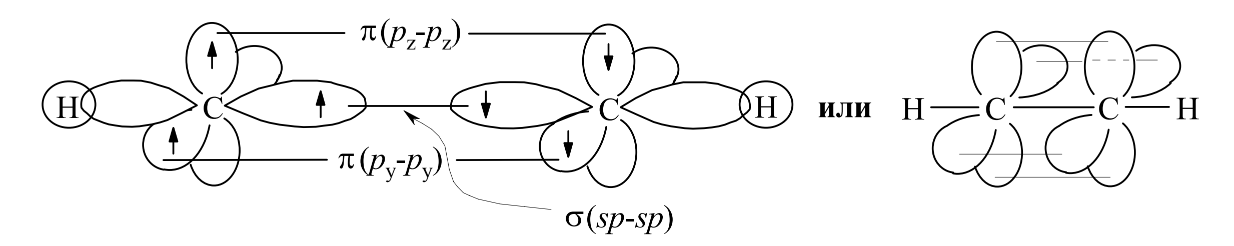
Простейшие представители:

HC≡CH – *ацетилен* (*этин*), $HC≡C–CH_3$ – *метилацетилен* (*пропин*).

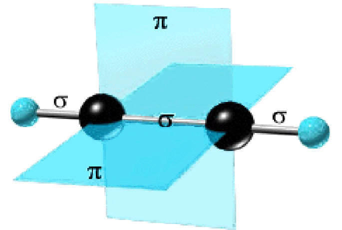
1.3.1. Общая характеристика

В молекулах алкинов тройная связь C≡C образована двумя атомами углерода в *sp*-гибридизованном состоянии [4]. Каждый из них имеет по две *2sp*-гибридных орбитали, направленных друг к другу под углом 180°, и две негибридных *2p*-орбитали, расположенных под углом 90° по отношению друг к другу и к гибридным орбиталям.

Тройная связь осуществляется тремя парами электронов и представляет собой комбинацию из одной σ- и двух π-связей. σ-Связь возникает при осевом перекрывании *2sp*-гибридных орбиталей соседних атомов углерода; одна из π-связей образуется при боковом перекрывании $2p_y$-орбиталей, другая – при боковом перекрывании $2p_z$-орбиталей. Образование связей на примере молекулы ацетилена H–C≡C–H можно изобразить в виде схемы:



π-Связи располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях. σ-Связи, образуемые *2sp*–гибридными орбиталями углерода, располагаются на одной прямой (под углом 180° друг к другу). Поэтому молекула ацетилена имеет линейное строение.



Номенклатура. По систематической номенклатуре названия ацетиленовых углеводородов производят от названий алканов с тем же числом атомов углерода путем замены суффикса *-ан* на *-ин*: этан → эт***ин***; пропан → проп***ин*** и т.д. Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя тройную связь. Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к тройной связи конца цепи.

Цифра, обозначающая положение тройной связи, ставится обычно после суффикса -*ин*. Например:

$$\overset{6}{C}H_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{5}{C}H}-\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}\equiv\overset{2}{C}-\overset{1}{C}H_3 \quad \textit{5-метилгексин-2}$$

Для простейшего алкина – *этина* – в номенклатуре ИЮПАК принято исторически сложившееся название – *ацетилен*. Поэтому алкины часто называют ацетиленовыми углеводородами, и названия несложных алкинов строят по принципу замещения атомов водорода в ацетилене на углеводородные радикалы (например, метилацетилен $CH_3C\equiv CH$, винилацетилен $CH_2=CH-C\equiv CH$).

Образованные из ацетилена и его простейших гомологов одновалентные радикалы имеют названия *этинил* $-C\equiv CH$, *пропаргил* $-CH_2-C\equiv CH$, *пропин-1-ил* $-C\equiv C-CH_3$.

Изомерия. Для алкинов характерна структурная изомерия:

– изомерия положения тройной связи (начиная с C_4H_6)

$$\underset{\textit{бутин-1}}{HC\equiv C-CH_2-CH_3} \qquad \underset{\textit{бутин-2}}{H_3C-C\equiv C-CH_3}$$

– изомерия углеродного скелета (начиная с C_5H_8)

$$\underset{\textit{пентин-1}}{HC\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3} \qquad \underset{\textit{3-метилбутин-1}}{HC\equiv C-\underset{\displaystyle CH_3}{CH}-CH_3}$$

– межклассовая изомерия с алкадиенами и циклоалкенами (с C_4H_8)

$$\underset{\textit{бутин-1}}{HC\equiv C-CH_2-CH_3} \qquad \underset{\textit{бутадиен-1,3}}{H_2C=CH-CH=CH_2} \qquad \underset{\textit{циклобутен}}{\begin{array}{ccc} HC & = & CH \\ | & & | \\ H_2C & - & CH_2 \end{array}}$$

Пространственная изомерия относительно тройной связи в алкинах не проявляется, т.к. заместители могут располагаться только одним способом – вдоль линии связи.

Физические свойства. Температуры кипения и плавления ацетиленовых углеводородов увеличиваются с ростом их молекулярной массы. При обычных условиях алкины C_2H_2-C_4H_6 – газы, C_5H_8-$C_{16}H_{30}$ – жидкости, с $C_{17}H_{32}$ – твердые вещества. Температуры кипения и плавления алкинов выше, чем у соответствующих алкенов и алканов. Алкины плохо растворяются в воде, лучше – в слабополярных органических растворителях.

1.3.2. Химические свойства алкинов

Реакционная способность алкинов сходна с алкенами, что обусловлено их ненасыщенностью. Некоторые отличия в свойствах алкинов и алкенов определяются следующими факторами.

1. π-Электроны более короткой тройной связи прочнее удерживаются ядрами атомов углерода и обладают меньшей поляризуемостью (подвижностью). Поэтому реакции *электрофильного присоединения* (Ad_E) к алкинам протекают медленнее, чем к алкенам.

2. π-Электронное облако тройной связи сосредоточено в основном в межъядерном пространстве и в меньшей степени экранирует ядра углеродных атомов с внешней стороны. Следствием этого является доступность ядер углерода при атаке нуклеофильными реагентами и способность алкинов вступать в реакции *нуклеофильного присоединения* – Ad_N. (от англ. *Addition Nucleofilic*).

3. Связь атома водорода с углеродом в *sp*-гибридизованном состоянии значительно более полярна по сравнению с C–H-связями в алканах и алкенах. Это объясняется различным вкладом в гибридизованное состояние *s*-орбитали, которая более прочно, чем *p*-АО, удерживает электроны. Доля *s*-АО в sp^3-состоянии составляет 25%, в sp^2 – 33%, а в *sp* – 50%. Чем больше вклад *s*-АО, тем выше способность атома удерживать внешние электроны, т.е. его электроотрицательность: 2,5 (C_{sp^3}); 2,8 (C_{sp^2}); 3,2 (C_{sp}). Повышенная полярность связи C_{sp}–H приводит к возможности ее гетеролитического разрыва с отщеплением протона (H^+). Таким образом, алкины с концевой тройной связью (алкины-1) проявляют CH-*кислотные свойства* и способны, вступая в реакции с металлами, образовывать соли.

1.3.2.1. Реакции присоединения

Гидрирование. В присутствии металлических катализаторов (Pt, Ni) алкины присоединяют водород с образованием алкенов (разрывается первая π-связь), а затем – алканов (разрывается вторая π-связь):

$$R-C\equiv C-R' \xrightarrow{H_2(Ni)} R-CH=CH-R' \xrightarrow[\text{быстро}]{H_2(Ni)} R-CH_2-CH_2-R'$$

При использовании менее активного катализатора Линдлара $Pd/CaCO_3/Pb(CH_3COO)_2$ гидрирование останавливается на стадии образования алкенов (*цис*-изомеров).

Галогенирование. Электрофильное присоединение галогенов к алкинам протекает медленнее, чем для алкенов (первая π-связь разрывается труднее, чем вторая):

$$R{-}C{\equiv}C{-}R' \xrightarrow{Br_2} R{-}CBr{=}CBr{-}R' \xrightarrow[\text{быстро}]{Br_2} R{-}CBr_2{-}CBr_2{-}R'$$

Алкины обесцвечивают бромную воду (качественная реакция).

Гидрогалогенирование. Присоединение галогеноводородов также идет по электрофильному механизму. Продукты присоединения к несимметричным алкинам определяются правилом Марковникова:

$$CH_3{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{HCl} CH_3{-}CCl{=}CH_2 \xrightarrow{HCl} CH_3{-}CCl_2{-}CH_3$$

Гидрохлорирование ацетилена используется в одном из промышленных способов получения винилхлорида:

$$HC \equiv CH + HCl \longrightarrow CH_2{=}CHCl \ (\textit{винилхлорид})$$

В присутствии катализаторов солей ртути(II) или меди(I) присоединение идет по *нуклеофильному* механизму (Ad_N). Винилхлорид является исходным мономером в крупнотоннажном производстве поливинилхлорида (ПВХ).

Гидратация (реакция Кучерова). Присоединение воды к ацетилену происходит в присутствии соли ртути (II) в качестве катализатора. Реакция идет через образование неустойчивого непредельного спирта, который изомеризуется в уксусный альдегид:

$$H{-}C{\equiv}C{-}H + H_2O \xrightarrow{HgSO_4} [H{-}CH{=}C(OH){-}H] \longrightarrow CH_3{-}C(=O){-}H$$

виниловый спирт — *уксусный альдегид*

Виниловый спирт $CH_2{=}CH{-}OH$ неустойчив вследствие +*M*-эффекта гидроксигруппы, который приводит к поляризации связей C=C и O–H. Происходит отщепление протона от гидроксигруппы и его перенос к атому углерода с избыточным отрицательным зарядом δ-:

$$H{-}\overset{\delta-}{C}H{=}C(H){-}\ddot{O}{-}\overset{\delta+}{H} \longrightarrow H_3C{-}C(=O){-}H$$

При гидратации гомологов ацетилена образуются кетоны:

$$CH_3{-}C{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{HgSO_4} [CH_3{-}C(OH){=}CH_2] \longrightarrow CH_3{-}C(=O){-}CH_3$$

ацетон (кетон)

Гидратация алкинов в присутствии катализатора соли ртути (II) происходит по механизму *нуклеофильного присоединения* (Ad_N).

Механизм реакции Ad_N на примере гидратации ацетилена

$$HC\equiv CH \xrightarrow[\text{быстро}]{Hg^{2+}} \underset{\pi\text{-комплекс}}{\overset{\delta+\quad\delta+}{HC=CH}\cdots Hg^{+}} \xrightarrow[-H^{+}]{H_2O:\ (\text{медленно})} HC(Hg^{+})=CH(OH) \xrightarrow[-Hg^{2+}]{H^{+}\ (\text{быстро})} HC(H)=CH(\ddot{O}H) \longrightarrow CH_3-C(=O)-H$$

Катализатор Hg^{2+} активирует тройную связь, образуя электронодефицитный π–комплекс (быстрая стадия). На медленной (лимитирующей) стадии к π–комплексу присоединяется нуклеофил – молекула воды, являющаяся донором пары электронов. Именно поэтому реакция классифицируется как нуклеофильное присоединение.

Полимеризация. Алкины способны к реакциям димеризации, циклоолигомеризации и полимеризации.

1. Димеризация ацетилена под действием водно-аммиачного раствора хлорида меди (I):

$$2\,HC\equiv CH \xrightarrow{CuCl} \underset{\text{винилацетилен}}{H_2C=CH-C\equiv CH}$$

Винилацетилен используется как полупродукт в производстве масло- и бензостойкого хлоропренового каучука $(-CH_2-CH=CCl-CH_2-)_n$.

2. Тримеризация ацетилена над активированным углем приводит к образованию бензола (реакция Зелинского):

$$3\,HC\equiv CH \xrightarrow[500\ ^{o}C]{C\ (\text{акт.})} C_6H_6$$

3. Ацетилен может также вступать в реакции полимеризации с образованием линейных макромолекул (катализаторы – комплексные металлоорганические соединения):

…-CH=CH-CH=CH-CH=CH-… или $(-CH=CH-)_n$

Такие полимеры (полиены) обладают полупроводниковыми свойствами.
Моно- и дизамещенные ацетилены образуют полимеры общей формулы $(-CR=CR'-)_n$, где R, R' – водород, алифатический или ароматический радикалы.

1.3.2.2. Кислотные свойства

Ацетилен и его гомологи с концевой тройной связью R–C≡C–H (*алкины-1*) вследствие полярности связи C(*sp*)–H проявляют слабые кислотные свойства и способны отщеплять протон под действием достаточно силь-

ных оснований. Подвижный атом водорода может замещаться на металл с образованием солей – *ацетиленидов*. Например:

$$HC\equiv CH + NaNH_2 \xrightarrow{NH_3\ (ж)} HC\equiv C^- Na^+ + NH_3$$

ацетиленид натрия

Ацетилениды щелочных и щелочноземельных металлов используются для получения гомологов ацетилена (см. 1.3.3).

При взаимодействии ацетилена или алкинов-1 с аммиачными растворами оксида серебра или хлорида меди (I) выпадают осадки нерастворимых ацетиленидов:

$$HC\equiv CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow AgC\equiv CAg\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O$$

$$HC\equiv CH + 2[Cu(NH_3)_2]Cl \rightarrow CuC\equiv CCu\downarrow + 2NH_3 + 2NH_4Cl$$

$$CH_3{-}C\equiv CH + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CH_3{-}C\equiv CAg\downarrow + 2NH_3 + H_2O$$

Образование белого осадка ацетиленида серебра (или красно-коричневого ацетиленида меди) служит *качественной реакцией* на концевую тройную связь. Если тройная связь находится не на конце цепи, то кислотные свойства отсутствуют (нет подвижного атома водорода) и ацетилениды не образуются.

В сухом состоянии ацетилениды тяжелых металлов чувствительны к удару и легко взрываются. Их разлагают, пока они еще влажные, действием сильных минеральных кислот.

$$R\text{-}C\equiv CAg + HNO_3 \longrightarrow R\text{-}C\equiv CH + AgNO_3$$

Реакции образования ацетиленидов с последующим их разложением могут использоваться для выделения алкинов из смесей с другими углеводородами.

1.3.2.3. Реакции окисления

Ацетилен и его гомологи окисляются перманганатом калия с расщеплением тройной связи и образованием карбоновых кислот:

$$R{-}C\equiv C{-}R' + 3[O] + H_2O \longrightarrow R{-}COOH + R'{-}COOH$$

Алкины обесцвечивают раствор $KMnO_4$, что используется для их качественного определения.

При сгорании (полном окислении) ацетилена выделяется большое количества тепла:

$$2HC\equiv CH + 5O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 2H_2O + Q$$

Температура ацетиленово-кислородного пламени достигает 2800-3000°C. На этом основано применение ацетилена для сварки и резки металла. Ацетилен образует с воздухом и кислородом взрывоопасные смеси. В сжатом, и особенно в сжижен-

ном, состоянии он способен взрываться от удара. Поэтому ацетилен хранится в стальных баллонах в виде растворов в ацетоне, которым пропитывают асбест или кизельгур.

1.3.3. Способы получения

Ацетилен производится в промышленности двумя способами.

1. Пиролиз углеводородов:

а) метана

$$2CH_4 \xrightarrow{1500\ ^oC} HC{\equiv}CH + 3H_2$$

б) этана или этилена

$$CH_3{-}CH_3 \xrightarrow[-H_2]{} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[-H_2]{} HC{\equiv}CH$$

2. Гидролиз карбида кальция:

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2.$$

Карбид кальция образуется при нагревании смеси оксида кальция CaO (жженой извести) и кокса до 2500 °С:

$$CaO + 3C \longrightarrow CaC_2 + CO$$

Вследствие большой энергоемкости этот метод экономически менее выгоден.

В лабораторной практике ацетилен также получают гидролизом карбида кальция.

Для синтеза гомологов ацетилена применяют другие методы.

- Дегидрогалогенирование дигалогеналканов спиртовым раствором щелочи (щелочь и спирт берутся в избытке):

$$R{-}CH_2{-}CBr_2{-}R' + 2\ KOH \xrightarrow{\text{спирт}} RC{\equiv}CR' + 2\ KBr + 2\ H_2O$$

$$R{-}CHBr{-}CHBr{-}R + 2\ KOH \xrightarrow{\text{спирт}} RC{\equiv}CR + 2\ KBr + 2\ H_2O$$

- Удлинение цепи при действии на ацетилениды алкилгалогенидами (алкилирование ацетиленидов):

$$CH_3C{\equiv}C^-Na^+ + BrC_2H_5 \longrightarrow CH_3C{\equiv}CC_2H_5 + NaBr$$

1.4. АРЕНЫ

• *Арены или ароматические (бензоидные) углеводороды – это соединения, молекулы которых содержат устойчивые циклические группы атомов (бензольные кольца) с замкнутой системой сопряженных связей.*

Представители аренов:

CH_3 CH_2

бензол *толуол* *нафталин* *дифенил* *дифенилметан*

По числу бензольных колец в молекуле арены подразделяются на группы.

• Моноядерные арены – общая формула $\mathbf{C_nH_{2n-6}}$, где $n \geq 6$ (бензол C_6H_6 и его гомологи, например, толуол $C_6H_5CH_3$ и т.п.)

• Многоядерные арены:

– углеводороды с конденсированными кольцами (например, нафталин);

– соединения, содержащие два или более бензольных колец, соединенные σ-связью (например, дифенил),

– ди- и полиарилалканы (дифенилметан и т.п.).

Термин «ароматические соединения» возник давно в связи с тем, что некоторые представители этого ряда веществ имеют приятный запах или были выделены из ароматных природных источников. Однако в настоящее время в понятие «ароматичность» вкладывается совершенно иной смысл.

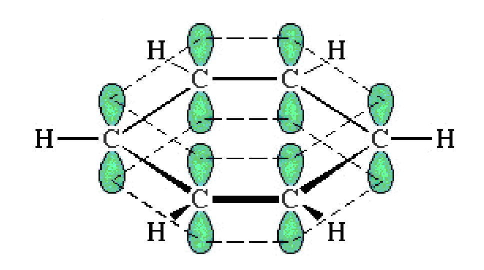
• Ароматичность означает повышенную устойчивость циклических молекул с замкнутой системой сопряженных π-связей.

Устойчивость этих формально ненасыщенных соединений проявляется в их тенденции с трудом вступать в реакции присоединения, приводящие к нарушению ароматической структуры.

Ароматический характер аренов объясняется электронным строением бензольного кольца.

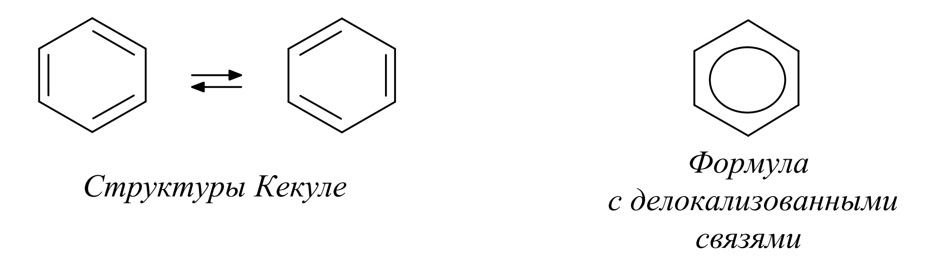
1.4.1. Строение бензола

Бензол C_6H_6 – родоначальник ароматических углеводородов. Каждый из шести атомов углерода в его молекуле находится в состоянии *sp*^{2}-гибридизации и связан с двумя соседними атомами углерода и атомом водорода σ-связями. Валентные углы между каждой парой σ-связей равны 120°. Таким образом, скелет σ-связей представляет собой правильный шестиугольник, в котором все атомы и все σ-связи С–С и С–Н лежат в одной плоскости.



p-АО углерода расположены перпендикулярно плоскости σ-скелета. Они образуют единое циклическое π-электронное облако, сосредоточенное над и под плоскостью кольца.

Все углерод-углеродные связи в бензоле равноценны, их длина равна 0,140 нм, что соответствует промежуточному значению между длиной простой связи С–С (0,154 нм) и двойной С=С (0,134 нм). Это означает, что в молекуле бензола между углеродными атомами нет чисто простых и двойных связей (как в формулах с осциллирующими связями, предложенных Ф. Кекуле в 1865 г.), а все они выровнены (делокализованы). Поэтому структурную формулу бензола изображают в виде правильного шестиугольника (σ-скелет) и кружка внутри него, обозначающего делокализованные π-связи.



Структуры Кекуле

Формула с делокализованными связями

Формулы Кекуле также нередко используются, но при этом учитывается, что они лишь условно передают строение молекулы бензола.

Делокализация шести π-электронов в циклической системе понижает энергию молекулы (в бензоле на 150,5 кдж/моль). Это и определяет повышенную термодинамическую устойчивость (ароматичность) бензольного кольца.

Критерии ароматичности. На основании изучения циклических сопряженных систем установлено, что соединение ароматично, если оно подчиняется *правилу Хюккеля*:

• *Повышенной термодинамической стабильностью (ароматичностью) обладают только такие моноциклические сопряженные системы (полиены), которые имеют плоское строение и содержат в замкнутой цепи сопряжения* ***4n + 2*** *π-электронов (где* ***n*** *– целое число: 0, 1, 2, 3 и т.д).*

• *Циклы, содержащие* ***4n*** *π-электронов, антиароматичны (дестабилизированы).*

Условиям ароматичности полностью соответствует молекула бензола C_6H_6, в системе сопряжения которой участвуют 6 π-электронов – ароматический секстет (по формуле $4n + 2$ при $n = 1$). Ароматические циклы значительно устойчивее сопряженных ациклических аналогов с тем же числом π-электронов, т.е. бензол более стабилен, чем $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$ (гексатриен-1,3,5).

Примером антиароматического соединения может служить *циклобутадиен* C_4H_4, содержащий 4 π-электрона (формула $4n$ при $n = 1$), который исключительно нестабилен и в свободном виде не существует. Его энергия значительно выше, чем бутадиена-1,3 $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$.

Сопряженные циклические структуры, число π-электронов в которых не подчиняется формулам $4n + 2$ или $4n$, *неароматичны*. Эти циклы практически не отличаются по устойчивости от ациклических аналогов. Например, радикалы пентадиенил $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH^{\bullet}$ и циклопентадиенил, содержащие по 5 π-электронов, энергетически равноценны.

1.4.2. Общая характеристика одноядерных аренов

Физические свойства. Бензол и его ближайшие гомологи – бесцветные жидкости с бензиновым запахом, нерастворимые в воде, но хорошо растворяющиеся в неполярных органических растворителях. Легче воды. Огнеопасны. Бензол токсичен (вызывает заболевание крови – лейкемию).

Номенклатура. Широко используются тривиальные названия (*толуол*, *ксилол, кумол* и т.п.). Систематические названия гомологов бензола строят из названия углеводородного радикала (приставка) и слова *бензол* (корень): $C_6H_5{-}CH_3$ – метилбензол (*толуол)*, $C_6H_5{-}C_2H_5$ – этилбензол, $C_6H_5{-}CH(CH_3)_2$ – изопропилбензол (*кумол*). Если радикалов два или более, их положение указывается номерами атомов углерода в кольце, с которыми они связаны. Нумерацию кольца проводят так, чтобы номера радикалов были наименьшими.

Для дизамещенных бензолов R–C_6H_4–R используется также другой способ построения названий, при котором положение заместителей указывают перед тривиальным названием соединения приставками:

орто- (*о-*) заместители у соседних атомов углерода кольца, т.е. в положении 1,2-;

мета- (*м-*) заместители через один атом углерода (1,3-);

пара- (*п-*) заместители на противоположных сторонах (1,4-).

Например:

1,2-диметилбензол (*о*-ксилол) *1,3-диметилбензол* (*м*-ксилол) *1,4-диметилбензол* (*п*-ксилол)

Ароматические одновалентные радикалы (например, C_6H_5–, RC_6H_4–) имеют общее название *арил* и обозначаются символом **Ar**. Названия некоторых распространенных в номенклатуре радикалов:

C_6H_5– *фенил*, CH_3–C_6H_4– *толил* (*о-*, *м-* или *п-*), C_6H_5–CH_2– *бензил*.

Бензил относится к *арилалкилам*, или короче, *аралкилам* (**ArAlk**) поскольку свободная валентность находится при алкильной группе.

Изомерия. В ряду гомологов бензола проявляется структурная изомерия: 1) положения заместителей для *ди-*, *три-* и *тетра*-замещенных бензолов (например, *о-*, *м-* и *п*-ксилолы); 2) углеродного скелета в боковой цепи, содержащей не менее 3-х атомов углерода (C_6H_5-$CH_2CH_2CH_3$ – *н*-пропилбензол и C_6H_5-$CH(CH_3)_2$ – изопропилбензол или *кумол*); 3) изомерия заместителей R, начиная с R = C_2H_5, (например, молекулярной формуле C_8H_{10} соответствуют 4 изомера: *о-*, *м-*, *п*-ксилолы CH_3–C_6H_4–CH_3 и этилбензол C_6H_5–C_2H_5); 4) межклассовая изомерия с непредельными соединениями (например, формулу C_6H_6 кроме бензола имеют соединения CH_2=CH–C≡C–CH=CH_2, CH≡C–CH=CH–CH=CH_2 и т.п., а также ненасыщенные циклы).

Пространственная изомерия относительно бензольного кольца в замещенных аренах отсутствует.

1.4.3. Химические свойства

Несмотря на ненасыщенность углеродного скелета, химические свойства аренов резко отличаются от свойств непредельных углеводородов.

Вследствие повышенной устойчивости (ароматичности) бензольного кольца арены не склонны вступать в реакции присоединения или окисления, которые ведут к нарушению ароматичности. Для них наиболее характерны реакции, идущие с сохранением ароматической системы, а именно, *реакции замещения* атомов водорода, связанных с циклом.

Наличие областей повышенной π-электронной плотности с двух сторон плоского бензольного кольца определяет возможность его атаки электронодефицитным (электрофильным) реагентом. Поэтому для ароматических соединений типичны реакции замещения в бензольном ядре, идущие по *электрофильному механизму*.

Другие реакции (присоединение, окисление) с участием бензольного кольца идут с трудом.

1.4.3.1. Электрофильное замещение в бензольном кольце

Реакции электрофильного замещения обозначаются символом **S_E** (от англ. *Substitution Electrophilic*). К реакциям этого типа относятся галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование, ацилирование аренов.

Общая схема S_E-реакций бензола: $\mathbf{C_6H_6 + X^+Y^- \rightarrow C_6H_5X + HY}$

X^+– электрофил, образующийся в ходе реакции при помощи катализатора, который поляризует связь X–Y и способствует ее гетеролитическому разрыву: $X^{\delta+}–Y^{\delta-} \longrightarrow X^+ + Y:^-$

Механизм электрофильного замещения (S_E) включает ряд стадий:

I стадия *II стадия* *III стадия*

$C_6H_6 + X^+ \underset{\text{быстро}}{\rightleftarrows}$ π-комплекс $\xrightarrow{\text{медленно}}$ σ-комплекс $\xrightarrow{\text{быстро}} C_6H_5X + H^+$

$H^+ + Y:^- \longrightarrow HY$

I стадия: образование π-комплекса. Этот интермедиат является донорно-акцепторным комплексом, возникающим при взаимодействии 6π-электронного облака бензольного кольца (высшей занятой π-молекулярной орбитали) и вакантной орбитали электрофила X^+.

II стадия (лимитирующая): образование σ-комплекса – интермедиата, имеющего более высокую энергию, чем π-комплекс. Два электрона из 6π-системы идут на образование σ-связи C–X. При этом ароматичность кольца нарушается, т.к. атом углерода, соединившись с электрофилом X, переходит из sp^2 в sp^3-гибридизованное состояние и выходит из системы сопряжения. В системе сопряжения остаются 4 π-электрона, которые делокализованы на 5-ти углеродных атомах кольца (заряд +1).

Распределение положительного заряда в карбокатионе σ-комплекса отражает набор из 3-х резонансных структур (I, II и III), или одна структура с делокализованными связями (IV):

I ⟷ II ⟷ III ≡ IV

III стадия: отщепление протона (H^+) от σ-комплекса под действием основания $Y:^-$ (остатка молекулы реагента XY). При этом происходит восстановление ароматичности кольца, поскольку 2 электрона разрывающейся связи C–H переходят в π-систему цикла. Стадия завершается образованием продукта реакции замещения и соединения HY.

Ниже приведены основные реакции замещения в бензоле, идущие по этому механизму (см. также [2, 9]). Пользуясь общей схемой механизма S_E, рекомендуется записать все стадии для каждой из этих реакций.

Галогенирование. Замещение атома водорода в бензольном кольце на галоген происходит в присутствии кислоты Льюиса ($AlCl_3$, $FeBr_3$ и т.п.) в качестве катализатора.

Схема реакции хлорирования бензола:

$$C_6H_5\text{–}H + Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3\ (\text{безводный})} C_6H_5\text{–}Cl + HCl$$

хлорбензол

Роль катализатора $AlCl_3$ – акцептора пары электронов – заключается в поляризации неполярной связи Cl–Cl с образованием электрофила Cl^+ в составе комплекса $Cl^+[AlCl_4]^-$:

$$Cl\text{–}Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons Cl^+[AlCl_4]^-$$

Нитрование. Бензол реагирует с нитрующей смесью (смесью концентрированных азотной и серной кислот). Схема реакции:

$$C_6H_5\text{–}H + HO\text{:}|NO_2 \xrightarrow{H_2SO_4\ (\text{конц.})} C_6H_5\text{–}NO_2 + H_2O$$

азотная кислота — *нитробензол*

Серная кислота необходима для образования активного электрофила NO_2^+:

$$H-\ddot{O}-\overset{+}{N}(=O)O^- + \underset{\text{более сильная кислота}}{H_2SO_4} \xrightarrow[-HSO_4^-]{} H-\overset{+}{O}(H)-\overset{+}{N}(=O)O^- \xrightarrow[-H_2O]{} \underset{\text{катион нитрония}}{O=\overset{+}{N}=O}$$

Сульфирование. При действии на бензол дымящей серной кислоты (конц. H_2SO_4 + SO_3) образуется бензолсульфоновая кислота:

$$C_6H_5-H + O=\overset{\delta+}{S}(=O)=O \underset{}{\overset{-H^+}{\rightleftarrows}} \underset{\text{бензол-сульфонат-ион}}{C_6H_5-SO_3^-} \overset{H_2SO_4,\ -HSO_4^-}{\rightleftarrows} \underset{\text{бензолсульфоновая кислота}}{C_6H_5-SO_3H}$$

Электрофилом является оксид серы (VI), в молекуле которого за счет трех электроотрицательных атомов кислорода на атоме серы сосредоточен значительный положительный заряд. Каждая стадия реакции сульфирования обратима.

Алкилирование. Замещение атома водорода в бензольном кольце на алкильную группу (образование гомологов бензола) происходит под действием *алкилгалогенидов* (реакция Фриделя-Крафтса) или *алкенов* в присутствии кислот Льюиса.

1. Алкилирование по Фриделю-Крафтсу (катализаторы галогениды алюминия, железа, олова, титана; фторид бора):

$$C_6H_5-H + CH_3Cl \xrightarrow{AlCl_3\ (\text{безводный})} \underset{\text{толуол (метилбензол)}}{C_6H_5-CH_3} + HCl$$

Хлорид алюминия поляризует связь C–Cl в галогеналкане и образует электрофил – карбокатион (в данном примере CH_3^+) в составе комплекса:

$$H_3C:\ddot{\underset{..}{Cl}}: + AlCl_3 \rightleftarrows \overset{+}{CH_3}\left[:\ddot{\underset{..}{Cl}}:\ddot{\underset{..}{Al}}(Cl)_2:Cl\right]^-$$

2. Алкилирование бензола алкенами в присутствии $AlCl_3$ и хлороводорода:

$$C_6H_5{:}H + CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{AlCl_3 \cdot HCl} C_6H_5-CH(CH_3)_2$$

пропен *изопропилбензол (к у м о л)*

Образование электрофила – карбокатиона – происходит по схеме:

$$AlCl_3 + HCl \rightleftarrows H^+[AlCl_4]^- \xrightarrow[-[AlCl_4]^-]{CH_3-CH=CH_2} CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3$$

Ацилирование. Для введения ацильной группы -CR=O по Фриделю-Крафтсу в качестве ацилирующих агентов используют ангидриды или хлорангидриды карбоновых кислот (ацилхлориды) R-CO-Cl (см. 5.3.1). Реакция ведется в присутствии безводного хлорида алюминия:

$$C_6H_5-H + CH_3-C(=O)Cl \xrightarrow{AlCl_3\ (безводный)} C_6H_5-C(=O)-CH_3 + HCl$$

ацетилхлорид *метилфенилкетон (ацетофенон)*

Хлорид алюминия как кислота Льюиса (акцептор пары электронов) образует с ацилхлоридом комплекс, содержащий активную электрофильную частицу – *ацил-катион* $R–C^+=O$ (в данном примере $CH_3–C^+=O$).

$$R-C(=O)Cl + AlCl_3 \rightleftarrows R-\overset{+}{C}=O\ [AlCl_4]^-$$

1.4.3.2. Влияние заместителя в бензольном кольце на направление и скорость электрофильного замещения

В незамещенном бензоле C_6H_6 электронная плотность в кольце распределена равномерно и при взаимодействии с электрофильным реагентом равновероятна атака любого из шести атомов углерода.

В производных бензола $\mathbf{C_6H_5X}$ под влиянием заместителя **X** равномерность распределения π-электронного облака нарушена, т.е. имеются области повышенной и пониженной электронной плотности. Поэтому направление и легкость электрофильной атаки зависят от природы заместителя. Ориентирующее влияние заместителей определяется их электронными эффектами (статический фактор) и стабильностью промежуточно образующихся карбокатионов – σ-комплексов (динамический фактор).

Правила ориентации при электрофильном замещении в производных бензола:

- заместители, имеющиеся в бензольном ядре, направляют вновь вступающую группу в определенные положения, т.е. оказывают ориентирующее действие;
- по своему направляющему действию все заместители делятся на две группы: *ориентанты первого рода* и *ориентанты второго рода*.

Ориентанты I рода (***орто-пара*-ориентанты**) направляют последующее замещение преимущественно в *орто*- и *пара*-положения. К ним относятся **электронодонорные** группы (электронные эффекты групп указаны в скобках):

–CH_3, **-C_2H_5** и т.п. (+*I*), **–OH** (+*M*, –*I*), **–OR** (+*M*, –*I*), **–NH_2** (+*M*, –*I*), **–NR_2** (+*M*, –*I*).

Ориентанты I рода повышают электронную плотность в бензольном кольце, особенно на углеродных атомах в *орто*- и *пара*-положениях, что благоприятствует взаимодействию с электрофильными реагентами именно этих атомов.

Поэтому, например, при галогенировании толуола образуется смесь изомерных *орто*- и *пара*-галогентолуолов:

CH_3 δ- δ- δ- + Br_2 $\xrightarrow[-HBr]{FeBr_3}$ CH_3 Br + CH_3 Br

толуол *о-бромтолуол* *п-бромтолуол*

Важно отметить, что электронодонорные заместители, повышая электронную плотность в бензольном кольце, увеличивают его активность в реакциях электрофильного замещения по сравнению с незамещенным бензолом. Такие заместители называются *активирующими орто-пара-ориентантами*.

Активирующее действие алкильных групп проявляется в способности гомологов бензола к образованию ди- и тризамещенных продуктов. Например:

CH_3 + 3 HO-NO_2 $\xrightarrow{H_2SO_4,\ 70\ °C}$ CH_3 O_2N NO_2 NO_2 + 3 H_2O

2,4,6-тринитротолуол
(тротил, тол)

Особое место среди ориентантов I рода занимают галогены, проявляющие **электроноакцепторные** свойства:

–**F** (+*M*<–*I*), –**Cl** (+*M*<–*I*), –**Br** (+*M*<–*I*).

Являясь *орто-пара*-ориентантами, они замедляют электрофильное замещение. Причина – сильный –*I*-эффект электроотрицательных атомов галогенов, понижающий электронную плотность в кольце. Следовательно, галогены – *дезактивирующие орто-пара-ориентанты*.

Ориентанты II рода (*мета*-ориентанты) направляют последующее замещение преимущественно в *мета*-положение. К ним относятся **электроноакцепторные** заместители:

–$\mathbf{NO_2}$ (–*M*, –*I*), **–COOH** (–*M*), **–CH=O** (–*M*), –$\mathbf{SO_3H}$ (–*M*, –*I*), –$\mathbf{CCl_3}$ (–*I*).

Ориентанты II рода уменьшают электронную плотность в бензольном кольце, особенно в *орто*- и *пара*-положениях. Поэтому электрофил атакует атомы углерода не в этих положениях, а в *мета*-положении, где электронная плотность несколько выше. Например:

$^-$O–$\overset{+}{N}$=O; δ+ δ+ δ+ + Cl_2 $\xrightarrow[-HCl]{AlCl_3}$ NO_2, Cl

нитробензол *3-нитрохлорбензол*

Все ориентанты II рода, уменьшая в целом электронную плотность в бензольном кольце, снижают его активность в реакциях электрофильного замещения, т.е. являются *дезактивирующими мета-ориентантами*.

Таким образом, скорость реакций электрофильного замещения для соединений (приведенных в качестве примеров) уменьшается в ряду:

толуол $C_6H_5CH_3$ > бензол C_6H_6 > нитробензол $C_6H_5NO_2$.

Влияние заместителей на реакционную способность монозамещенных бензолов в приведенных выше примерах рассмотрено в рамках статического фактора (электронные эффекты в исходной молекуле). Динамический фактор, т.е. стабилизирующее или дестабилизирующее действие заместителя на образующиеся в ходе реакции интермедиаты (σ-комплексы) имеет важнейшее значение. Относительную устойчивость этих интермедиатов можно оценить по степени делокализации заряда, которую отражает набор граничных (резонансных) структур. Подробнее см. [2, 9].

Для дизамещенных производных бензола ориентирующее влияние заместителей может быть *согласованным* или *несогласованным*. При согла-

сованной ориентации заместители направляют электрофильный реагент в одно и то же положение кольца. В случае несогласованного влияния заместители, ориентирующие электрофил в разные положения, конкурируют между собой, что приводит образованию смеси продуктов. Основной продукт реакции определяется наиболее сильным активирующим ориентантом.

1.4.3.3. Реакции присоединения

В реакции присоединения, приводящие к разрушению ароматической структуры бензольного кольца, арены могут вступать лишь в жестких условиях.

Гидрирование. Присоединение водорода к бензолу и его гомологам происходит при повышенной температуре и давлении в присутствии металлических катализаторов.

$$C_6H_6 + 3H_2 \underset{}{\overset{Ni,\ t,\ p}{\rightleftharpoons}} C_6H_{12}$$

циклогексан

Радикальное хлорирование. В условиях радикальной реакции при интенсивном ультрафиолетовом облучении бензол способен присоединять хлор с образованием 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана (*гексахлорана*) $C_6H_6Cl_6$:

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_6Cl_6$$

гексахлоран

Это средство борьбы с вредными насекомыми токсично и в настоящее время запрещено для бытового использования.

1.4.3.4. Радикальное замещение в алкилбензолах

Для гомологов бензола характерна реакция *радикального замещения* атомов водорода в *боковой цепи* по механизму S_R (см. 1.1.4).

Например, хлорирование толуола на свету происходит по схеме:

$$C_6H_5CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_5CH_2Cl + HCl$$

толуол *бензилхлорид*

При галогенировании алкилбензолов, содержащих первичные и вторичные алкильные группы ($-CH_2R$, $-CHR_2$) замещению подвергается преж-

де всего атом водорода при α-углеродном атоме. Это объясняется тем, что на лимитирующей стадии легче образуются не алкильные, а более устойчивые *бензильные* радикалы: $\bullet CH_2{-}C_6H_5$ (в случае толуола), $\bullet CHR{-}C_6H_5$, $\bullet CR_2{-}C_6H_5$. Стабилизация таких радикалов обусловлена делокализацией неспаренного электрона за счет взаимодействия с π-электронной системой бензольного кольца (*p*,π-сопряжение [4]). Алкилбензолы с третичными алкильными группами -CR_3 в реакциях радикального замещения в боковой цепи неактивны, т.к. не образуют бензильных радикалов из-за отсутствия атома водорода при α-атоме углерода в алкильной группе.

1.4.3.5. Реакции окисления

Бензол не окисляется даже под действием сильных окислителей ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ и т.п.). Поэтому он часто используется как инертный растворитель при проведении реакций окисления других органических соединений.

В отличие от бензола его гомологи окисляются довольно легко. При этом окислению подвергаются только боковые цепи (алкильные группы).

1. Толуол окисляется раствором $KMnO_4$ в кислой среде при нагревании (или продолжительном встряхивании) до бензойной кислоты:

$$C_6H_5{-}CH_3 \xrightarrow{3[O]} C_6H_5{-}C(OH)_3 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5{-}COOH$$

толуол *бензойная кислота*

Реакция сопровождается обесцвечиванием раствора $KMnO_4$.

2. При окислении других гомологов (этилбензол, пропилбензол и т.п.) разрыв связи происходит между двумя ближайшими к кольцу атомами углерода боковой цепи ($C_\alpha{-}C_\beta$). В результате реакции образуется смесь кислот, одна из которых бензойная:

$$C_6H_5{-}\overset{\alpha}{C}H_2{-}\overset{\beta}{C}H_2{-}R \xrightarrow[-H_2O]{5[O]} C_6H_5{-}COOH + HOOC{-}R$$

бензойная кислота

Таким образом, все алкилбензолы $C_6H_5{-}R$ (где R – CH_3, первичная или вторичная алкильная группа) окисляются до бензойной кислоты. Диалкилбензолы $R{-}C_6H_4{-}R$ образуют, соответственно, бензолдикарбоновые кислоты $HOOC{-}C_6H_4{-}COOH$.

Алкильные группы (-CH_3, первичные -CH_2R и вторичные -CHR_2) в алкилбензолах окисляются легче, чем алканы. Это обусловлено влиянием бензольного кольца на легкость разрыва связи $C(sp^3) - H$ в α-положении. Третичные алкильные группы -CR_3, в которых отсутствует α-атом водорода, практически не окисляются в этих условиях.

3. Важное значение имеет реакция окисления кумола (изопропилбензола) – *кумольный способ* получения фенола и ацетона:

$$C_6H_5-CH(CH_3)_2 \xrightarrow{2[O]} C_6H_5-C(CH_3)_2-O-OH \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5-OH + CH_3-C(=O)-CH_3$$

кумол — *гидропероксид кумола* — *фенол* — *ацетон*

Преимущества этого метода: безотходная технология (выход полезных продуктов более 99%) и экономичность (СССР, Сергеев, Удрис, Кружалов, 1949).

4. Полное окисление аренов происходит при их горении. Бензол и его гомологи на воздухе горят коптящим пламенем, что обусловлено высоким содержанием углерода в их молекулах:

$$2C_6H_6 + 15O_2 \longrightarrow 12\,CO_2 + 6H_2O + Q$$

Летучие арены образуют с воздухом и кислородом взрывоопасные смеси.

1.4.4. Способы получения

Промышленные способы получения ароматических углеводородов основаны на переработке угля и нефти.

1. При коксовании каменного угля образуется каменноугольная смола, из которой выделяют бензол, толуол, ксилолы, нафталин и другие органические соединения.

2. Ароматизация нефти (основной состав нефти – алканы и алициклы):

а) дегидроциклизация алканов, содержащих в основной цепи 6 (и более) атомов углерода (см. 1.1.4);

б) дегидрирование циклогексана и его гомологов:

$$C_6H_{12} \xrightleftharpoons{t,\ Ni} C_6H_6 + 3H_2 \qquad C_6H_{11}CH_3 \xrightleftharpoons{t,\ Ni} C_6H_5CH_3 + 3H_2$$

циклогексан — *метилциклогексан* — *толуол*

3. Получение алкилбензолов реакцией алкилирования (см. 1.4.3.1):

$$C_6H_6 + CH_3CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_2CH_3 + HCl$$

этилбензол

При дегидрировании этилбензола получают производное с непредельной боковой цепью – винилбензол (*стирол*) $C_6H_5{-}CH{=}CH_2$, который является исходным мономером в крупнотоннажном производстве *полистирола*.

4. Тримеризация алкинов (см. 1.3.2.1).

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа 1. Предельные и непредельные углеводороды

Опыт 1. Получение и свойства метана

Задание: 1) получить метан; 2) установить, реагирует ли метан с бромом и перманганатом калия в условиях опыта; 3) написать уравнения реакций образования и горения метана; 4) сделать вывод о реакционной способности метана.

Реактивы и оборудование: ацетат натрия (безводн.), натронная известь (смесь NaOH и CaO в соотношении 1 : 2), разбавленные водные растворы брома и $KMnO_4$; 3 пробирки, пробка с газоотводной трубкой, лабораторный штатив, спиртовка.

Выполнение опыта

1. В пробирку поместить смесь ацетата натрия и натронной извести (в объемном соотношении 1 : 2, высота слоя 4-6 мм), закрыть пробирку пробкой с газоотводной трубкой, закрепить ее горизонтально в лапке штатива и нагреть в пламени спиртовки до вспенивания реакционной массы.

2. В одну пробирку налить 1 мл бромной воды, в другую – 1 мл раствора $KMnO_4$. Опустить газоотводную трубку с выделяющимся метаном сначала в одну пробирку, затем в другую. Отметить, изменяется ли окраска растворов, т.е. происходят ли соответствующие реакции.

3. Поджечь выделяющийся метан у конца газоотводной трубки.

Опыт 2. Получение и свойства этилена

Задание: 1) получить этилен; 2) установить, реагирует ли этилен с бромом и перманганатом калия в условиях опыта; 4) написать уравнения и механизмы всех реакций; 5) сделать вывод о реакционной способности этилена в сравнении с метаном.

Реактивы и оборудование: этиловый спирт, H_2SO_4 конц., разбавленные водные растворы брома и $KMnO_4$, 3 пробирки, пробка с газоотводной трубкой, «кипелки», лабораторный штатив, спиртовка.

Выполнение опыта

1. В пробирку поместить 1 мл этилового спирта, осторожно при взбалтывании прилить 4 мл концентрированной серной кислоты, положить «кипелку» и закрыть пробкой с газоотводной трубкой. Закрепить пробирку в лапке штатива и осторожно нагреть смесь в пламени спиртовки до начала равномерного выделения газа.

2. В одну пробирку налить 1 мл бромной воды, в другую – 1 мл раствора $KMnO_4$. Опустить газоотводную трубку с выделяющимся этиленом сначала в одну пробирку, затем в другую. Отметить, изменяется ли окраска растворов.

3. Поджечь выделяющийся этилен у конца газоотводной трубки. Отметить различия в яркости пламени при горении этилена и метана.

Опыт 3. Получение и свойства ацетилена

Задание: 1) получить ацетилен; 2) установить, реагирует ли он с бромом, перманганатом калия и аммиачным раствором оксида серебра в условиях опыта; 3) написать уравнения всех реакций и механизм реакции с бромом; 4) сделать выводы о реакционной способности ацетилена в сравнении с метаном и этиленом.

Реактивы и оборудование: карбид кальция, дист. вода, разбавленные водные растворы брома и $KMnO_4$, раствор $AgNO_3$, аммиак водный, 4 пробирки, пипетка, пробка с газоотводной трубкой, лабораторный штатив, спиртовка.

Выполнение опыта

1. В пробирку поместить кусочек карбида кальция, добавить несколько капель воды, закрыть пробирку пробкой с газоотводной трубкой и закрепить ее в лапке штатива. Реакция образования ацетилена экзотермична.

2. В одну пробирку налить 1 мл бромной воды, в другую – 1 мл раствора $KMnO_4$. Опустить газоотводную трубку с выделяющимся ацетиленом сначала в одну пробирку, затем в другую. Отметить, изменяется ли окраска растворов, т.е. происходят ли соответствующие реакции.

3. В пробирку налить 5 мл раствора нитрата серебра, добавить по каплям раствор аммиака до растворения выпадающего сначала осадка. В полученный раствор опустить газоотводную трубку и пропускать ацетилен до появления осадка.

4. Поджечь выделяющийся ацетилен у конца газоотводной трубки и отметить характер пламени.

Опыт 4. Бромирование углеводородов

Задание: 1) провести реакции предельных и непредельных углеводородов с бромом; 2) установить, сопровождаются ли эти реакции образованием бромистого водорода; 3) объяснить, почему для бромирования алканов необходимо нагревание и чем вызвано использование в данном опыте раствора брома в органическом растворителе, а не в воде; 4) написать уравнения и механизмы реакций; 5) сделать выводы о реакционной способности исследуемых углеводородов при галогенировании.

Реактивы и оборудование: жидкие алкан (октан или гептан) и алкен (октен-1), 5% раствор брома в органическом растворителе (тетрахлорметане или хлороформе), индикаторная бумага, водный раствор аммиака, 2 пробирки, держатель для пробирок, пипетка, спиртовка.

Выполнение опыта

В отдельные пробирки налить по 1 мл исследуемого углеводорода и добавить по каплям при легком встряхивании раствор брома. Если желтая окраска не исчезает при комнатной температуре, смесь надо слегка нагреть в пламени спиртовки. Установить, сопровождается ли исчезновение окраски, обусловленной присутствием свободного брома, образованием бромистого водорода. Для этого внести в отверстие пробирки сначала полоску индикаторной бумаги, смоченную водой, а затем стеклянную палочку, смоченную водным раствором аммиака.

Опыт 5. Окисление углеводородов перманганатом калия

Задание: 1) установить, окисляются ли алканы и алкены перманганатом калия; 2) написать уравнения реакций; 3) сделать выводы.

Реактивы и оборудование: жидкие алкан (октан или гептан) и алкен (октен-1), разбавленный раствор $KMnO_4$, раствор соды, 2 пробирки, пипетка, держатель для пробирок.

Выполнение опыта

В отдельные пробирки налить по 1 мл исследуемого углеводорода и добавить сначала равный объем раствора соды, а затем, по каплям при сильном встряхивании – раствор перманганата калия до прекращения изменения внешнего вида смеси.

Отметить отношение алканов и алкенов к разбавленному раствору $KMnO_4$.

Опыт 6. Взаимодействие углеводородов с серной кислотой

Задание: 1) установить, взаимодействуют ли алканы и алкены с концентрированной серной кислотой; 2) указать, по какому механизму происходит присоединение полярных реагентов к алкенам несимметричного строения; 3) написать уравнения реакций; 4) сделать выводы.

Реактивы и оборудование: жидкие алкан (октан или гептан) и алкен (октен-1), H_2SO_4 конц., 2 пробирки, пипетка, держатель для пробирок.

Выполнение опыта

В отдельные пробирки налить по 1 мл исследуемого углеводорода, добавить по 1 мл концентрированной серной кислоты и осторожно взбалтывать несколько минут, охлаждая пробирку водой. Отметить различия в отношении алканов и алкенов к серной кислоте.

Опыт 7. Взаимодействие углеводородов с азотной кислотой

Задание: 1) установить, взаимодействуют ли алканы и алкены с концентрированной азотной кислотой; 2) написать уравнения и механизмы реакций; 4) сделать выводы.

Реактивы и оборудование: жидкие алкан (октан или гептан) и алкен (октен-1), HNO_3 конц., 2 пробирки, пипетка, держатель для пробирок.

Выполнение опыта

В отдельные пробирки налить по 1 мл исследуемого углеводорода, добавить по 1 мл концентрированной азотной кислоты и осторожно взбалтывать несколько минут, охлаждая водой. Отметить различия в отношении алканов и алкенов к азотной кислоте.

Лабораторная работа 2. Ароматические углеводороды

Опыт 1. Изучение свойств толуола

Задание: 1) проверить растворимость толуола в различных растворителях; 2) провести реакцию горения толуола; 3) установить, реагирует ли толуол с перманганатом калия; 4) написать уравнения и механизмы реакций; 5) сделать выводы.

Реактивы и оборудование: толуол, разбавленные водные растворы $KMnO_4$ и серной кислоты, этиловый спирт, диэтиловый эфир, дистиллированная вода, 4 пробирки, фарфоровая чашка, пипетка, лабораторный штатив, спиртовка.

Выполнение опыта

1. *Растворимость в различных растворителях*. В три пробирки поместить по капле толуола. В одну пробирку добавить 3 мл спирта, в другую – 3 мл воды, в третью – 3 мл эфира. Содержимое в пробирках перемешать.

2. *Горение.* В фарфоровую чашку поместить 3 мл толуола и поджечь. Отметить характер пламени.

3. *Окисление толуола.* В пробирку налить 3 мл воды, 1 мл раствора перманганата калия и 1 мл раствора серной кислоты, затем добавить 1 мл толуола. Содержимое перемешивать 1-2 минуты.

Опыт 2. Бромирование ароматических углеводородов

Задание: 1) установить возможность взаимодействия моно- и диалкилбензолов с бромом; 2) отметить различие в скорости реакций предложенных аренов; 3) написать уравнения и механизмы реакций, указав преобладающее направление; 4) сделать выводы.

Реактивы и оборудование: толуол, *о*- или *п*-ксилол, 5% раствор брома в органическом растворителе (тетрахлорметане или хлороформе), универсальная индикаторная бумага, водный раствор аммиака, 2 пробирки, пипетка, лабораторный штатив, спиртовка.

Выполнение опыта

В две сухие пробирки налить по 2 мл: в одну – толуол, во вторую – ксилол. Добавить в пробирки по 1 мл раствора брома в органическом растворителе. Содержимое пробирок перемешивать 1-2 минуты. Если желтая окраска не исчезает при комнатной температуре, смесь слегка нагреть в пламени спиртовки. Установить, сопровождается ли исчезновение окраски, обусловленной присутствием свободного брома, образованием бромистого водорода. Для этого внести в отверстие пробирки сначала полоску индикаторной бумаги, смоченную водой, затем стеклянную палочку, смоченную водным раствором аммиака.

Опыт 3. Сульфирование ароматических углеводородов

Задание: 1) провести реакции толуола и ксилола с серной кислотой; 2) написать уравнения реакций образования всех возможных продуктов, отметив преобладающий; 3) рассмотреть механизмы реакций; 4) сделать выводы.

Реактивы и оборудование: толуол, *о*- или *п*-ксилол, концентрированная серная кислота, вода (ледяная), 2 химических стакана на 100 мл, 2 пробирки, 2 пробки с газоотводными трубками, пипетка, лабораторный штатив, 2 держателя для пробирок, водяная баня.

Выполнение опыта

В две сухие пробирки налить по 1,5 мл: в одну – толуол, во вторую – ксилол. Добавить в каждую пробирку по 1,5 мл серной кислоты и закрыть пробкой с газоотводной трубкой. Обе пробирки нагревать (примерно 10 мин.) на водяной бане при периодическом встряхивании до полного растворения алкилбензолов. После этого пробирки охладить до комнатной температуры и вылить содержимое каждой пробирки в отдельный стакан с 25 мл ледяной воды.

Отметить различие во времени, потребовавшемся для полного растворения толуола и ксилола в серной кислоте при одинаковом режиме встряхивания и нагревания, а также растворимость полученных продуктов в воде.

2. ГАЛОГЕНОУГЛЕВОДОРОДЫ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

• *Галогеноуглеводородами называют производные различных углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены атомами галогенов.*

2.1. Общая характеристика

Классификация. Галогеноуглеводороды классифицируют по нескольким структурным признакам.

1. По типу атома галогена галогеноуглеводороды подразделяют на *фторо-*, *хлоро-*, *бромо-*, *иодопроизводные*, а также *смешанные* производные, содержащие атомы различных галогенов.

2. По числу атомов галогена различают *моно-*, *ди-*, *тригалогениды* и т.д. Дигалогениды, содержащие атомы галогена при одном и том же углеродном атоме, называют *геминальными* (от лат. *gemini* – близнецы), а при соседних атомах углерода – *вицинальными* (от лат. *vicinus* – соседи).

3. В зависимости от того, с каким атомом углерода (первичным, вторичным или третичным) связан атом галогена, выделяют *первичные*, *вторичные* и *третичные* галогеноуглеводороды.

4. По строению углеводородных радикалов, связанных с атомом галогена, галогеноуглеводороды подразделяют на *предельные* – галогеналканы (например, хлорметан $CH_3–Cl$) и галогеноциклоалканы (бромциклогексан $C_6H_{11}–Br$ и др.); *непредельные* – галогеналкены (винилхлорид $CH_2=CH–Cl$, аллилхлорид $CH_2=CH–CH_2–Cl$), галогеналкины ($CH≡C–CH_2–F$); *галогенарены*, которые делятся на две группы:

1) соединения, содержащие галоген в ароматическом ядре

Br | Cl, NO_2

бромбензол *м*-нитрохлорбензол

2) соединения, содержащие галоген в боковой цепи

CH_2Cl | $CHCl_2$

бензилхлорид бензилиденхлорид

Номенклатура. Название галогенопроизводных углеводородов образуют путем прибавления перфикса *галогено-* (*бромо-*, *хлоро-* и т.д.) к названию родоначального углеводорода. Цепь или цикл нумеруют таким образом, чтобы галоген получил наименьший номер. В ненасыщенных соединениях предпочтение в нумерации отдается кратной связи.

$$CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3 \qquad CH_3-\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 \qquad CH_2=CH-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

2-хлорбутан   2-бром-2-метилпропан   3-хлорбутен-1

В дизамещенных галогенаренах положение галогена указывают наименьшими цифрами, можно использовать обозначения *о-* (*орто-*), *м-* (*мета-*) или *п-* (*пара-*):

бромбензол   *о*-бромтолуол или 2-бромтолуол   *м*-фтортолуол или 3-фтортолуол

Несложные по структуре галогенопроизводные часто называют по радикально-функциональной номенклатуре ИЮПАК: CH_3Cl – метилхлорид, CH_3CH_2I –этилиодид, $C_6H_5CH_2Cl$ – бензилхлорид, $CH_2=CH–Cl$ – винилхлорид.

Сохраняются следующие тривиальные названия: хлороформ – $CHCl_3$, бромоформ – $CHBr_3$, иодоформ – CHI_3.

Изомерия галогеноуглеводородов определяется изомерией углеродного скелета, положением атома галогена в цепи и взаимным расположением атомов в пространстве.

Структурная изомерия:

– изомерия положения атома галогена (начиная с C_3);

– изомерия углеродного скелета (начиная с C_4)

Пространственная изомерия:

– оптическая изомерия (галогеналканы, имеющие асимметрический атом углерода);

– *цис-транс*-изомерия (галогеналкены, дизамещенные алициклы);

– конформационная изомерия

Например, изомеры состава C_4H_9Cl:

изомерия углеродного скелета

$CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–Cl$ — *1-хлорбутан*

$CH_3–CH(Cl)–CH_2–CH_3$ — *2-хлорбутан*

$CH_3–CH(CH_3)–CH_2–Cl$ — *2-метил-1-хлорбутан*

$CH_3–C(Cl)(CH_3)–CH_3$ — *2-метил-2-хлорбутан*

изомерия положения галогена (1-хлорбутан — 2-хлорбутан); *изомерия положения галогена* (2-метил-1-хлорбутан — 2-метил-2-хлорбутан)

Кроме того, 2-хлорбутан может существовать в виде двух оптических изомеров (энантиомеров):

асимметрический атом → $CH_3–\overset{*}{C}H(Cl)–CH_2–CH_3$

CH_3, H, Cl, C_2H_5 при $\overset{*}{C}$ | зеркало | CH_3, Cl, H, C_2H_5 при $\overset{*}{C}$

Физические свойства галогенопроизводных зависят от числа и природы атомов галогена, состава и строения углеводородного радикала.

При обычных условиях низшие галогеналканы (метил-, этил-, пропил- и бутилфториды, метил- и этилхлориды, метилбромид) являются газами. Все остальные галогеналканы – жидкости, высшие представители – твердые вещества. Температуры кипения галогеналканов с одинаковым углеродным скелетом возрастают с увеличением атомной массы галогена в ряду фторо-, хлоро-, бромо- и иодозамещенных. При одном и том же числе углеродных атомов температура кипения ниже всего у третичных галогеноалканов. Плотность галогеналканов увеличивается при переходе от фторо- к иодопроизводным. Однозамещенные хлоралканы легче воды, бромо- и иодопроизводные, а также ди- и полизамещенные галогеноуглеводороды – тяжелее. Низшие алкилгалогениды обладают сладковатым запахом. Они практически нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях, и сами являются растворителями.

Галогенопроизводные бензола и его гомологов – жидкости или кристаллические вещества. Из полихлоропроизводных бензола кристаллическим является *п*-дихлорбензол (т. пл. 53 ºC). Арилгалогениды имеют «ароматический» запах. Соединения с галогеном в боковой цепи в α-положении к ядру обладают раздражающим действием (лакриматоры). Все соединения этого ряда не растворимы в воде, но хорошо растворяются в большинстве органических растворителей.

2.2. Химические свойства галогеноуглеводородов

Галогеноуглеводороды являются одним из наиболее важных в синтетическом плане классов органических соединений, благодаря разнообразию их химических свойств.

Реакционная способность галогенопроизводных определяется характером связи углерод-галоген (С–Х) и структурой молекулы. Природа галогена обусловливает полярность, поляризуемость и прочность связи углерод–галоген, что, в конечном счете, определяет реакционную способность конкретного галогеноуглеводорода. Прочность связи углерод–галоген уменьшается при переходе от фтора к хлору, брому и иоду; в этом же ряду увеличивается и поляризуемость связи (легкость смещения электронного облака к галогену под внешним воздействием). Следовательно, наименее реакционноспособными являются фторопроизводные, а наиболее реакционноспособными – иодопроизводные углеводородов. Кроме того, необходимо отметить, что прочность связи углерод-галоген увеличивается со снижением ее полярности в ряду:

$$C_{sp3}–X < C_{sp2}–X < C_{sp}–X.$$

В целом наличие электроотрицательного атома галогена, проявляющего –*I*-эффект, приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле и возникновению двух реакционных центров:

$\delta''+$ R ⟶ $\delta'+$ C ⟶ $\delta+$ C ⟶ X $\delta-$ $\qquad \delta+ > \delta'+ > \delta''+$

Отщепление H^+ → H (*СН-кислотный центр*)

Взаимодействие с нуклеофилом (*электрофильный центр*)

Из этого следует, что галогеноуглеводороды способны к реакциям нуклеофильного замещения S_N по *электрофильному центру* под действием нуклеофильных реагентов и элиминирования Е с участием *СН-кислотного центра*. Кроме того, по полярной связи С-Х возможны реакции с активными металлами, а повышенная степень окисления атома углерода при галогене допускает реакции восстановления.

R'CH=CH₂ ← отщепление, -HX ← R–CH₂–X ($\delta+$ C, $\delta-$ X) → нуклеофильное замещение на Nu: $-X^-$ → R–CH₂–Nu

Nu = OH, OAlk, CN, NH_2

восстановление [H], -HX → R–CH₂–H

Mg → R–CH₂–MgX

2 Li, -LiX → R–CH₂–Li

2.2.1. *Нуклеофильное замещение в галогеналканах*

Реакции замещения галогена в галогеналканах протекают под действием нуклеофильных реагентов (Nu:)

$$\underset{\text{субстрат}}{R-\overset{\delta+}{C}H_2-\overset{\delta-}{X}} + \underset{\text{нуклеофил}}{Nu:^-} \rightleftharpoons R-CH_2-Nu + \underset{\text{уходящая группа}}{X:^-}$$

Нуклеофилом называется частица (анион или молекула), имеющая на внешнем электронном уровне неподеленную пару электронов и способная предоставить эту пару для образования связи любому элементу, отличному от водорода (частица, отдающая электронную пару атому водорода, считается *основанием*). Атака нуклеофилом электрофильного атома углерода приводит к гетеролитическому разрыву связи углерод-галоген и замещению галогена. Галоген в данном случае является *уходящей группой* и отщепляется в виде аниона.

Легкость протекания реакции нуклеофильного замещения обусловлена относительной стабильностью уходящей группы. Реакция осуществляется в том случае, если уходящая группа устойчивее вступающего нуклеофила. Необходимо учитывать, образует ли вытесняемая группа после отщепления устойчивый анион или молекулу, т.е. является ли она «хорошей» или «плохой» уходящей группой. «Хорошая» уходящая группа – это слабое основание, «плохая» уходящая группа – сильное основание. Соединения, содержащие «хорошие» уходящие группы, легче вступают в реакции нуклеофильного замещения, чем соединения с «плохими» уходящими группами.

Ряд увеличения основности уходящих групп:

$$HSO_4^- < CH_3SO_3^- < CH_3-C_6H_4-SO_3^- < I^- < Br^- < H_2O < Cl^- < F^-$$

В ряду галогенид-ионов наиболее стабилен иодид-ион, затем бромид- и хлорид-ионы, наименее стабилен фторид-ион. Таким образом, реакционная способность галогеналканов уменьшается в ряду:

$$C–I > C–Br > C–Cl >> C–F$$

Реакции нуклеофильного замещения галогена широко используются в органическом синтезе. Например:

$$CH_3-CH_2-Cl + NaOH \xrightarrow{H_2O} CH_3-CH_2-OH + NaCl$$

$$CH_3-CH_2-Cl + \overset{+}{Na}\overset{-}{O}CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_2-OCH_3 + NaCl$$

$$CH_3-CH_2-Cl + NaCN \xrightarrow{H_2O} CH_3-CH_2-CN + NaCl$$

$$CH_3-CH_2-Cl + NH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3-CH_2-NH_2\cdot HCl \xrightarrow{NaOH} CH_3-CH_2-NH_2 + NaCl$$

$$CH_3{-}CH_2{-}I + AgNO_2 \xrightarrow{\text{эфир}} CH_3{-}CH_2{-}NO_2 + AgI$$

$$CH_3{-}CH_2{-}I + AgNO_2 \xrightarrow[\text{ДМСО}]{\text{ДМФА}} CH_3{-}CH_2{-}ONO + CH_3{-}CH_2{-}NO_2 + AgI$$

При использовании нитрита серебра в неполярном растворителе образуются нитросоединения RNO_2, а в полярных – смесь нитросоединений и изомерных им эфиров азотистой кислоты (нитритов RONO). Это объясняется тем, что нитритный анион обладает двойственной реакционной способностью (амбидентностью).

Реакционные центры

$$^{-1/2}O \overset{---}{=} \ddot{N} \overset{---}{=} O^{-1/2}$$

Если в качестве источника нитрит-ионов взять нитрит натрия или калия, то нитросоединения можно получать в любом растворителе, также наряду с нитритами. Эфиры азотистой кислоты легко отделить от реакционной массы перегонкой, так как они кипят значительно ниже соответствующих нитросоединений.

Реакции нуклеофильного замещения могут протекать по моно- или бимолекулярному механизму (**S_N1** или **S_N2**).

2.2.1.1. Мономолекулярное нуклеофильное замещение (S_N1)

Эта реакция характерна для третичных алкилгалогенидов. Например, щелочной гидролиз трет-бутилбромида происходит с образованием трет-бутилового спирта:

$$(CH_3)_3C{-}Br + NaOH \longrightarrow (CH_3)_3C{-}OH + NaBr$$

Кинетика реакции. Экспериментально было показано, что скорость этой реакции зависит только от концентрации галогеналкана, не зависит от концентрации щелочи и может быть выражена кинетическим уравнением первого порядка:

$$v = k[(CH_3)_3CBr]$$

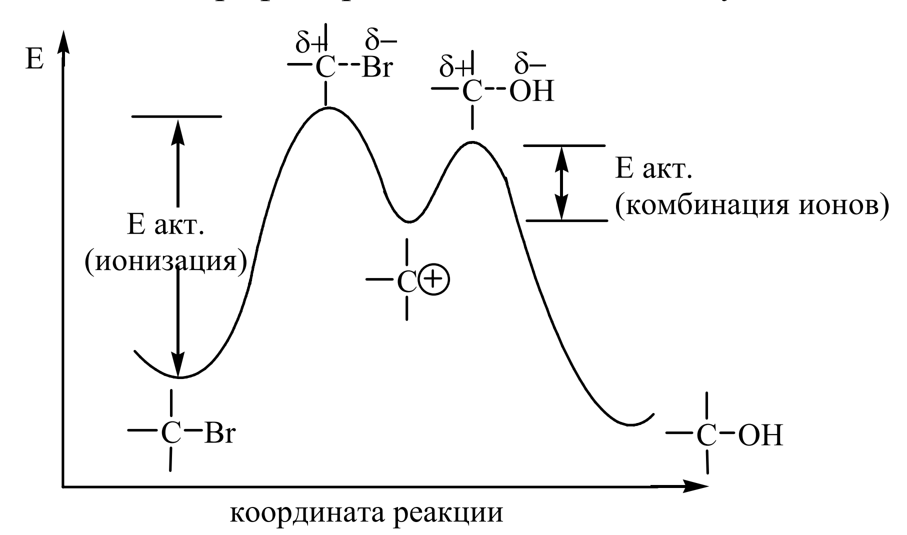
Следовательно, в стадии, определяющей скорость реакции (т.е. самой медленной стадии) участвует только одна частица – *трет*-бутилбромид. На этом основании можно предположить, что мономолекулярное нуклеофильное замещение является несогласованным процессом и состоит из двух отдельных стадий:

$$1.\ CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Br \ \underset{}{\overset{\text{медленно}}{\rightleftharpoons}}\ CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{}^{+} \ +\ Br^-$$

$$2.\ CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{}^{+} \ +\ OH^- \ \overset{\text{быстро}}{\rightleftharpoons}\ CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OH$$

На первой медленной (лимитирующей) стадии происходит ионизация субстрата с образованием карбокатиона, который на второй стадии быстро реагирует с нуклеофилом и превращается в конечный продукт. Карбокатионы являются промежуточными частицами. Эти интермедиаты нестабильны и, в отличие от неорганических ионов, время их существование ничтожно мало.

Энергетический профиль реакции S_N1 имеет следующий вид:



Первая стадия – ионизация – требует более высокой энергии активации. Интермедиату (карбокатиону) соответствует потенциальная яма на кривой. Энергетический барьер второй стадии, приводящей к образованию новой ковалентной связи, меньше, чем первой. Поэтому первая стадия реакции происходит медленно, а вторая быстро.

Стереохимия процесса. В исходном субстрате реакционным центром является тетраэдрический sp^3-гибридный атом углерода. В процессе ионизации образуется плоский карбокатион, в котором атом углерода переходит в sp^2-гибридное состояние.

$$\overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{Br} \ \overset{\text{медленно}}{\rightleftharpoons}\ C^{+} \ +\ Br^-$$

оптически активный субстрат — *плоский карбокатион*

Нуклеофильный реагент с равной вероятностью может атаковать карбокатион с любой стороны и в зависимости от того, с какой стороны происходит атака, образуются продукты с сохраненной или обращенной конфигурацией.

HO⁻ → [C⁺] ← ⁻OH —быстро→ HO–C + C–OH

атака карбокатиона нуклеофилом — *обращение конфигурации*, *сохранение конфигурации* — *рацемат*

Стереохимическим результатом реакции является *рацемизация,* то есть исходный асимметрический субстрат превращается в смесь двух энантиомеров.

2.2.1.2. Бимолекулярное нуклеофильное замещение (S_N2)

Примером реакции $\mathbf{S_N2}$ может служить щелочной гидролиз метилбромида:

$$CH_3Br + HO^- \xrightarrow[NaOH]{H_2O} CH_3OH + Br^-$$

Кинетика реакции. Установлено, что в данном случае скорость реакции зависит как от концентрации галогеналкана, так и от концентрации щелочи и подчиняется уравнению второго порядка:

$$v = k[CH_3Br][OH^-]$$

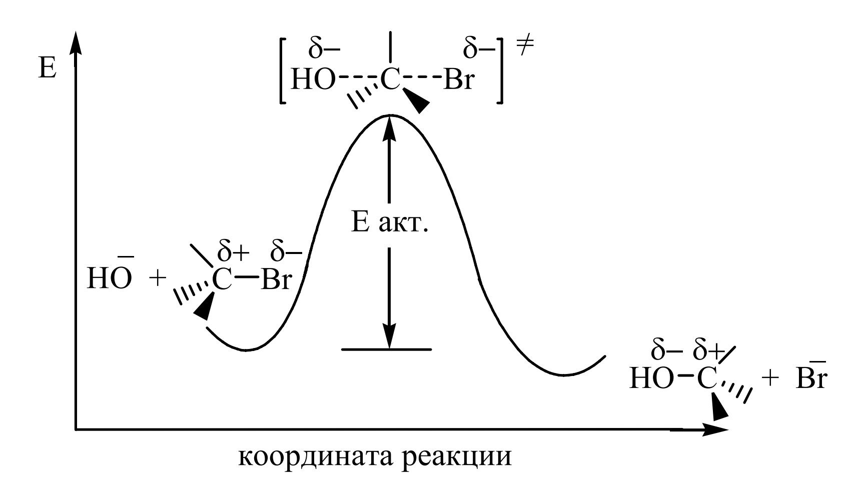
Следовательно, в лимитирующей стадии участвуют две частицы: гидроксид–ион и метилбромид. Реакция является одностадийным синхронным процессом и заключается в постепенном переходе от исходного вещества к конечному. При этом одновременно образуются новые связи и разрываются старые:

$$HO^- + C^{\delta+}\text{–}Br^{\delta-} \longrightarrow [HO^{\delta-}\cdots C \cdots Br^{\delta-}]^{\neq} \longrightarrow HO^{\delta-}\text{–}C^{\delta+} + Br^-$$

переходный комплекс

Бимолекулярное замещение протекает как непрерывный процесс без образования промежуточных частиц (переходный комплекс частицей не является).

Энергетический профиль реакции S_N2 представлен на диаграмме



Кривая имеет один максимум, который соответствует переходному состоянию.

Стереохимия процесса. Гидроксид–ион атакует атом углерода, несущий частичный положительный заряд, со стороны, противоположной атому брома. Образование связи с нуклеофилом происходит одновременно с разрывом связи между атомом углерода и уходящим галогенид-ионом. В переходном комплексе три связи атома углерода располагаются в плоскости, а возникающая связь с нуклеофилом и разрывающаяся связь с уходящей группой направлены перпендикулярно этой плоскости. По мере отрыва бромид-иона происходит возврат в тетраэдрическое состояние реагирующего атома углерода с иной конфигурацией заместителей относительно реакционного центра, то есть происходит *обращение конфигурации* (Вальденовское обращение). Это особенно важно, когда реакционным центром в субстрате служит асимметрический атом углерода (например, в результате гидролиза (S)-2-бромооктана образуется (R)-октанол-2).

Вторичные алкилгалогениды в зависимости от условий могут реагировать как по бимолекулярному, так и мономолекулярному механизму.

2.2.1.3. Факторы, влияющие на механизм нуклеофильного замещения

Строение субстрата. Реакции S_N2 наиболее легко протекают у первичного sp^3-гибридизованного атома углерода. Наличие объёмных алкильных групп, связанных с электрофильным центром, приводит к стерическим затруднениям как для атаки нуклеофила, так и для образования пентакоординированного переходного комплекса. Таким образом, скорость реакций S_N2 зависит от строения радикала и уменьшается в ряду:

CH_3 > *первичный* > *вторичный* > *третичный*

С другой стороны, увеличение степени замещенности реакционного центра алкильными радикалами повышает устойчивость карбокатиона и облегчает протекание реакции по механизму S_N1. В отличие от S_N2, скорость S_N1–реакций алкильных производных следует порядку:

третичный > *вторичный* > *первичный* > CH_3.

Влияние растворителя. Растворитель облегчает поляризацию связи углерод-галоген, стабилизирует переходное состояние и сольватирует уходящий анион. Использование *сильноионизирующего растворителя* способствует протеканию реакции по S_N1-механизму за счет сольватации и стабилизации как анионов, так и катионов. Молекулы таких растворителей обычно содержат атомы водорода, способные образовывать водородные связи, и одновременно атомы с неподеленными парами электоронов (например, вода, спирты, карбоновые кислоты, аммиак).

Протеканию реакции по механизму S_N2 способствуют *неполярные и диполярные апротонные растворители.* Сильно ионизирующие растворители, в частности содержащие гидроксильные группы, будут замедлять такие реакции, поскольку они в большей степени стабилизируют исходные анионы, чем переходный комплекс. Теоретически в данном случае лучше всего было бы использовать растворитель, который был бы неполярным, например гексан. Однако в последнем, как правило, нерастворима соль – источник нуклеофила, то есть растворитель должен обладать еще и достаточной растворяющей силой, как, например, ацетон (полярный апротонный растворитель). В настоящее время широко используют такие растворители для S_N2-реакции, как N,N-диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), гексаметилфосфотриамид (ГМФТ), т.е. диполярные апротонные растворители с высокой диэлектрической проницаемостью, но не способные к образованию водородных связей.

Нуклеофильность реагента. Использование *сильного нуклеофила* способствует S_N2-реакции. Анионы являются более сильными нуклеофилами, чем нейтральные молекулы. Например, гидроксид- и этоксид-анионы – более сильные нуклеофилы, чем вода и этанол. При сравнении нуклеофильности анионов необходимо учитывать их поляризуемость. Легкополяризуемые ионы обладают высокой нуклеофильностью и в ионизирующих протонных, и в апротонных растворителях. Нуклеофильность слабополяризуемых, но более основных анионов сильно возрастает при переходе от ионизирующих протонных к апротонным растворителям. В апротонных растворителях такие ионы слабо сольватированы, а в протонных образуют водородные связи с молекулами растворителя и оказывают-

ся как бы блокированными. Примером может служить нуклеофильная активность галогенид-ионов. Так, по нуклеофильности в ионизирующих протонных растворителях они располагаются в следующий ряд:

$$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$$

В полярных апротонных растворителях их порядок оказывается обратным:

$$I^- < Br^- < Cl^- < F^-$$

Нуклеофильность реагента практически не влияет на реакцию S_N1, так как образующийся на лимитирующей стадии карбокатион обладает большой электрофильной активностью. Использование *слабого нуклеофила* может направить реакцию по механизму S_N1.

Таким образом, протеканию замещения по бимолекулярному механизму (S_N2) благоприятствуют:

– строение радикала, обеспечивающее беспрепятственный подход нуклеофила к реакционному центру;

– проведение реакции в *неполярном и полярных апротонных растворителях*;

– использование *сильного нуклеофила.*

Реализации замещения по мономолекулярному механизму (S_N1) способствуют:

– увеличение степени замещенности реакционного центра алкильными радикалами;

– использование *сильноионизирующего растворителя*;

– применение *слабого нуклеофила.*

Реакции нуклеофильного замещения могут конкурировать с реакциями элиминирования (E) – отщепления галогеноводорода.

2.2.2. Реакции элиминирования

Элиминирование (отщепление) может классифицироваться как α-, β- или γ - элиминирование.

$$Cl-\overset{H}{\underset{Cl}{C_{\alpha}}}-Cl \xrightarrow{OH^-} :\overset{-}{C}Cl_3 + H_2O \rightleftarrows \ddot{C}Cl_2 + H_2O + Cl^- \quad \alpha\text{-элиминирование}$$

$$H_3C-\overset{CH_3}{\underset{H}{C_{\beta}}}-\overset{H}{\underset{Cl}{C_{\alpha}}}-CH_3 \xrightarrow{OH^-} (H_3C)_2C{=}C(H)CH_3 + H_2O + Cl^- \quad \beta\text{-элиминирование}$$

$$Br\underset{\alpha}{CH_2}-\underset{\beta}{CH_2}-\underset{\gamma}{CH_2}-Br \xrightarrow{Zn} \triangle + 2\,NaBr \quad \gamma\text{-элиминирование}$$

Наиболее распространенным типом реакций отщепления является β-элиминирование. Так как в процессе реакции от молекулы галогеналкана отщепляются атом водорода и атом галогена, такие реакции называются *дегидрогалогенированием*.

Если в исходном субстрате имеется альтернативная возможность отщепления протонов от β- и β'-атомов углерода, то может образоваться смесь алкенов. Для предсказания преобладающего продукта реакции дегидрогалогенирования используют *правило Зайцева.*

- *В реакциях дегидрогалогенирования атом водорода отщепляется преимущественно от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода.*

В результате образуются наиболее замещенные (термодинамически более стабильные) алкены. Это правило соблюдается независимо от механизма реакции.

Для проведения реакции элиминирования используют сильные основания, например этоксианионы $C_2H_5O^-$, которые образуются в спиртовом растворе щелочи:

$$C_2H_5OH + KOH \rightleftharpoons H_2O + C_2H_5O^- + K^+$$

При использовании водного раствора KOH, содержащего ионы OH^- (более слабое основание), преимущественно идет реакция замещения, а не отщепления.

β-Элиминирование может протекать по моно- или бимолекулярному механизму (E1 или E2).

Мономолекулярное элиминирование (E1) реализуется для третичных и вторичных галогеналканов с объемными заместителями у реакционного центра, часто конкурирует с S_N1-реакциями и подчиняется тем же закономерностям. Основанием (B:) может служить и растворитель.

Механизм элиминирования E1 включает две стадии: отщепление галогена с образованием карбкатиона и отщепление протона от атома углерода (C_β), соседнего с катионным центром (C_α):

$$1.\ CH_3-C(CH_3)_2-Br \xrightleftharpoons{\text{медленно}} CH_3-C^+(CH_3)_2 + Br^-$$

$$2.\ CH_3-C^+(CH_3)_2 + B: \rightleftharpoons CH_3-C(=CH_2)-CH_3 + BH$$

Стадия ионизации может сопровождаться перегруппировкой карбокатионов, приводящей к более стабильным интермедиатам. Например:

$$H_3C-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{Br}{\overset{CH_3}{CH}} \xrightarrow[-Br^-]{} H_3C-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-\overset{CH_3}{\overset{+}{C}H} \longrightarrow H_3C-\overset{CH_3}{\overset{+}{C}}-\underset{H}{\overset{CH_3}{CH}} \xrightarrow[-BH]{B:} H_3C-\overset{CH_3}{C}=\overset{CH_3}{CH}$$

вторичный карбокатион; третичный карбокатион

В реакциях E1 соблюдается правило Зайцева.

Бимолекулярное элиминирование (E2) характерно для первичных и вторичных галогеналканов с небольшими по объему заместителями у реакционного центра.

$$CH_3-\underset{Br}{CH}-CH_3 + KOH \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_2=CH-CH_3 + KBr + H_2O$$

Реакция E2 часто конкурирует с S_N2 и представляет собой одностадийный согласованный процесс β-элиминирования, протекающий через переходное состояние, в котором разрыв связей C_α-X и C_β-H и образование π-связи происходят одновременно.

$$C_2H_5O^- + CH_3-\underset{CH_3}{CH}-Br \rightleftarrows \left[C_2H_5\overset{\delta-}{O}\cdots H\cdots CH_2\cdots\underset{CH_3}{CH}\cdots\overset{\delta-}{Br}\right]^{\neq} \rightleftarrows C_2H_5OH + CH_2=CH-CH_3 + Br^-$$

Реакция E2 подчиняется правилу Зайцева: протон отщепляется преимущественно от наименее гидрогенизированного C_β-атома:

$$CH_3-\underset{Br}{CH}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{C_2H_5O^-} \begin{cases} CH_3-CH=CH-CH_3 + HBr & \text{бутен-2 (81\%)} \\ CH_2=CH-CH_2-CH_3 + HBr & \text{бутен-1 (19\%)} \end{cases}$$

Реакция E2 происходит как *транс*-отщепление с образованием *транс*-алкена. В случае пространственных препятствий, затрудняющих доступ реагента к связи C_β–H при наименее гидрогенизированном атоме углерода, преобладающим продуктом является менее замещенный алкен (*правило Гофмана*).

2.2.3. Реакционная способность аллил- и бензилгалогенидов

Аллил- и бензилгалогениды очень легко по сравнению с галогеналканами вступают в реакции нуклеофильного замещения. Например, гидролиз аллил- и бензилбромидов осуществляется кипячением с водой, а при ис-

пользовании водного раствора NaOH (более сильного нуклеофила) реакция происходит уже при комнатной температуре, аналогично бензилхлорид реагирует с этанолом:

$$H_2C{=}CH{-}CH_2Br \xrightarrow[\text{- NaBr}]{\text{NaOH, 25}^oC} H_2C{=}CH{-}CH_2OH$$

$$C_6H_5{-}CH_2Cl \xrightarrow[\text{- HCl}]{C_2H_5OH} C_6H_5{-}CH_2OC_2H_5$$

бензилхлорид *бензилэтиловый эфир*

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что реакции нуклеофильного замещения аллил- и бензилгалогенидов протекают по механизму S_N1.

Значительная реакционная способность аллилгалогенидов в S_N1-реакциях обусловлена относительной устойчивостью интермедиата – аллильного катиона, который стабилизирован вследствие сопряжения вакантной *p*-орбитали с соседней π-связью и делокализации заряда в сопряженной системе.

$$1.\ CH_2{=}CH{-}CH_2Br \overset{\text{медленно}}{\rightleftharpoons} CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2 + Br^-$$

$$\left[CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2 \longleftrightarrow \overset{+}{C}H_2{-}CH{=}CH_2\right] \equiv \overset{+1/2}{C}H_2{\cdots}CH{\cdots}\overset{+1/2}{C}H_2$$

$$2.\ CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2 + H_2O \xrightarrow[-H^+]{\text{быстро}} CH_2{=}CH{-}CH_2OH$$

В случае бензилгалогенидов на лимитирующей стадии реакций образуется бензильный карбокатион, стабилизированный вследствие делокализации положительного заряда по сопряженной системе ароматического кольца:

$$1.\ C_6H_5{-}CH_2Cl \overset{\text{медленно}}{\rightleftharpoons} C_6H_5{-}\overset{+}{C}H_2 + Cl^-$$

$$\left[C_6H_5{-}\overset{+}{C}H_2 \longleftrightarrow (\textit{орто}^{+})C_6H_5{=}CH_2 \longleftrightarrow (\textit{орто}'^{+})C_6H_5{=}CH_2 \longleftrightarrow (\textit{пара}^{+})C_6H_5{=}CH_2\right]$$

или $(C_6H_5)^{+}{=}CH_2$ (делокализованный заряд в кольце)

$$2.\ C_6H_5{-}\overset{+}{C}H_2 + C_2H_5OH \xrightarrow[-H^+]{\text{быстро}} C_6H_5{-}CH_2OC_2H_5$$

Электронодонорные заместители, которые могут дополнительно стабилизировать интермедиат, повышают реакционную способность бензилгалогенидов.

2.2.4. Реакционная способность винил- и арилгалогенидов

В этих соединениях галоген непосредственно связан с sp^2-атомом углерода кратной связи или бензольного кольца. Винил- и арилгалогениды обладают более низкой реакционной способностью в реакциях нуклеофильного замещения по сравнению с галогеналканами. Инертность винил- и арилгалогенидов объясняется наличием сопряжения неподеленной электронной пары галогена с двойной связью или π-сопряженной системой бензольного кольца, что приводит к уменьшению частичного положительного заряда на атоме углерода (галоген проявляет –I и +M эффекты).

$H_2C{=}CH{-}\ddot{\underset{..}{Cl}}:$

Винилгалогениды R–CH=CH–X при действии обычных нуклеофильных реагентов не удается превратить в соответствующие спирты, простые эфиры, амины, нитрилы. В реакции элиминирования винилхлорид при действии спиртовым раствором NaOH очень медленно и с низким выходом образует ацетилен.

Реакции нуклеофильного замещения в арилгалогенидах протекают только в жестких условиях:

$$C_6H_5{-}Cl \xrightarrow[340^\circ C,\ 315\ атм]{NaOH,\ [H_2O]} C_6H_5{-}OH \qquad C_6H_5{-}Cl \xrightarrow[200^\circ C,\ 65\ атм]{NH_3,\ Cu_2O} C_6H_5{-}NH_2$$

Арилгалогениды не взаимодействуют с нуклеофильными реагентами ни по механизму S_N2, ни по механизму S_N1. В первом случае ароматическое кольцо затрудняет атаку с тыла и препятствует образованию переходного комплекса. Во втором случае в качестве интермедиата должен образовываться нестабильный фенил-катион, в котором вакантная sp^2-гибридная орбиталь расположена перпендикулярно *p*-орбиталям кольца, в связи с чем невозможна делокализация положительного заряда с участием π-системы.

Предполагают, что реакция протекает через стадию дегидрирования с образованием дегидробензола и последующим присоединением (*механизм отщепления-присоединения, ариновый механизм*)

дегидробензол

Способность к реакциям нуклеофильного замещения возрастает, если в *орто-* и/или *пара-*положениях к галогену находится сильная электроноакцепторная группа, чаще всего нитрогруппа. Это обусловлено тем, что на атоме углерода, связанном с атомом галогена, увеличивается положительный заряд, и атом углерода легко взаимодействует с нуклеофильными агентами с вытеснением галогена (*механизм присоединения-отщепления*):

анионный σ-комплекс,
(комплекс Мейзенгеймера)

Если в ароматическом кольце находятся две нитрогруппы в положениях 2,4 или три нитрогруппы в положениях 2,4,6, то реакция нуклеофильного замещения проходит значительно легче. Так, например, 2,4-динитрофторбензол (*реактив Сенгера*) взаимодействует с пептидами и белками уже при комнатной температуре. Эта реакция используется для анализа N-концевых аминокислот в полипептидах [2, 3]:

+ смесь аминокислот

2,4-динитрофенильное производное

2.2.5. Восстановление

При каталитическом гидрировании галогеналканов или действии на них водорода в момент выделения, а также иодоводорода происходит замещение атома галогена водородом:

$$RX \xrightarrow{2\,[H]} RH + HX$$

$$C_2H_5I + HI \longrightarrow C_2H_6 + I_2$$

2.2.6. Реакции с активными металлами

Галогеноуглеводороды реагируют со щелочными металлами в инертных растворителях, образуя соответствующие металлоорганические соединения:

$$RX + 2\,M \rightarrow RM + MX, \quad \text{где } M = Na, Li$$

При взаимодействии алкил- и арилгалогенидов с натрием реакция не останавливается на стадии образования алкил(арил)натрия. Вследствие очень высокой реакционной способности последний сразу реагирует со второй молекулой галогеноуглеводорода (*реакции Вюрца*, см. 1.1.5; *Вюрца-Фиттига* [2]):

$$RX + 2\,Na \xrightarrow[-NaX]{} [RNa] \xrightarrow[-NaX]{RX} R{-}R$$

Натрийорганические соединения обычно горят на воздухе, плохо растворимы в большинстве органических растворителей и поэтому не находят широкого применения.

Литийорганические соединения получают по той же схеме, что и натрийорганические. Они не столь активны и лучше растворимы в органических растворителях.

$$AlkX + 2\,Li \rightarrow AlkLi + LiX$$

Легко получаются и литийпроизводные бензола:

$$C_6H_5Br + 2\,Li \longrightarrow C_6H_5Li + LiBr$$

Из металлоорганических соединений наибольшее практическое значение имеют магнийорганические. Их получают взаимодействием алкилгалогенидов с магнием в абсолютном эфире (в отсутствие эфира магний с алкилгалогенидами не взаимодействует):

$$RX + Mg \xrightarrow{\text{эфир, }20^oC} RMgX$$

алкилмагнийгалогенид

Органические магнийгалогениды называют *реактивами Гриньяра* (по имени открывшего и впервые изучившего их исследователя).

Арилгалогениды также легко образуют реактив Гриньяра:

$$C_6H_5Br + Mg \longrightarrow C_6H_5MgBr$$

Фенилмагнийбромид – очень реакционноспособное вещество. Группа MgBr легко замещается на другие группировки.

2.3. Методы получения

Алифатические и алициклические галогеноуглеводороды получают несколькими способами.

1. Галогенирование углеводородов:

- алканов и циклоалканов (радикальное замещение S_R, см. 1.1.4)

$$R_3C{-}H \xrightarrow{X_2,\ h\nu} R_3C{-}X + HX,$$ где X = галоген

- алкенов и циклоалкенов (электрофильное и радикальное присоединение – Ad_E и Ad_R, см. 1.2.4)

$$R_2C{=}CR_2 \xrightarrow{X_2} R_2CX{-}CXR_2$$

виц-дигалогенид

- алкинов (Ad_E, Ad_R, см. 1.3.4)

$$R{-}C{\equiv}C{-}R \xrightarrow{X_2} RXC{=}CXR \xrightarrow{X_2} RX_2C{-}CX_2R$$

2. Гидрогалогенирование непредельных углеводородов:

- алкенов и циклоалкенов (Ad_E, Ad_R, см. 1.2.4)

$$R_2C{=}CR_2 + HX \longrightarrow R_2CH{-}CXR_2$$

• алкинов (Ad_E, см. 1.3.4)

$$\text{R–C≡C–R} \xrightarrow{HX} \text{H(R)C=C(X)R} \xrightarrow{HX} \text{RCH}_2\text{–CX}_2\text{R}$$

гем-дигалогенид

3. Замещение гидроксигруппы в спиртах на галоген:

$$R{-}OH + HX \longrightarrow R{-}X + H_2O, \quad X = Cl, Br$$

Эта реакция относится к реакциям нуклеофильного замещения (S_N). Реакционная способность спиртов в S_N-реакциях уменьшается в ряду:

$$R_3C{-}OH > R_2CH{-}OH > R{-}OH > CH_3{-}OH$$

третичный *вторичный* *первичный* *метанол*

Для спиртов с низкой активностью используют катализаторы, например $ZnCl_2$ (раствор $ZnCl_2$ в соляной кислоте называют реактивом Лукаса).

В лабораторной практике чаще применяются методы замещения гидроксильной группы при действии на спирты PCl_5, PCl_3 и $SOCl_2$:

$$R{-}OH + PCl_5 \longrightarrow R{-}Cl + HCl + POCl_3$$

$$3R{-}OH + PCl_3 \longrightarrow 3R{-}Cl + P(OH)_3$$

$$R{-}OH + SOCl_2 \longrightarrow R{-}Cl + SO_2 + HCl$$

4. Получение *гем*-дигалогенопроизводных из альдегидов и кетонов при действии галогенидами фосфора(V):

$$R{-}C(=O){-}R' + PX_5 \longrightarrow R{-}CX_2{-}R' + POX_3$$

где X = Cl, Br *гем*-дигалогенид

Для синтеза *галогенаренов* используются следующие реакции.

• Хлорирование и бромирование аренов в присутствии кислот Льюиса (электрофильное ароматическое замещение S_E, см. 1.4.4).

$$C_6H_6 + X_2 \xrightarrow{AlX_3} C_6H_5X + HX$$

Иодопроизводные таким образом получить невозможно, так как реакция обратима. Иодирование обычно проводят в присутствии окислителя, который восстанавливает выделяющийся HI.

Другим методом введения атома галогена в ароматическое кольцо является реакция солей диазония с галогенидами металлов в присутствии солей одновалентной меди. Подробнее см. [2].

- Галогенирование алкилбензолов в боковую цепь (аналогично получению алкилгалогенидов, радикальное замещение S_R, см. 1.1.4) дает смесь продуктов:

$$C_6H_5CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{h\nu,\ t} C_6H_5CH_2Cl + C_6H_5CHCl_2 + C_6H_5CCl_3$$

бензилхлорид *бензилиденхлорид* *бензотрихлорид*

Для получения бензилхлорида целесообразнее использовать реакцию хлорметилирования бензола действием смеси $CH_2{=}O$ и HCl в присутствии кислоты Льюиса, так как в этом случае образуется один продукт:

$$C_6H_6 + CH_2O \xrightarrow[60^{\circ}C]{ZnCl_2,\ HCl} C_6H_5CH_2Cl + H_2O$$

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа 3. Получение и свойства галогеноуглеводородов

Опыт 1. Синтез этилбромида

Этилбромид (бромистый этил, бромоэтан) – бесцветная легколетучая жидкость, т. кип. 38 °С, т. плавл. -119 °С, плотность 1,46 г/см^3, не растворим в воде.

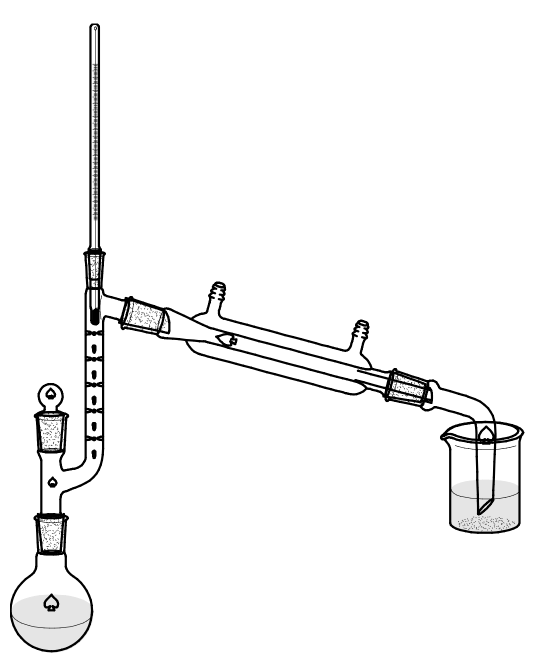
Задание

1) написать уравнение основной реакции;
2) произвести расчет синтеза, заполнить таблицу 1 (см. стр. 10);
3) получить этилбромид из этилового спирта;
4) доказать образование этилбромида с помощью качественной реакции на галогеналканы;
5) рассчитать выход этилбромида, заполнить таблицу 2;
6) рассмотреть механизмы основной и побочных реакций;
7) сделать выводы.

Реактивы: спирт этиловый, KBr, H_2SO_4 конц., H_2O дист., лед, медная проволока.

Посуда: ступка с пестиком, шпатель, мерный цилиндр, коническая воронка, круглодонная колба на 100 мл, дефлегматор, холодильник Либиха, химический стакан или плоскодонная колба (100 мл), электроплитка, делительная воронка, спиртовка.

Схема установки:



Ход работы

1. В круглодонной колбе смешать 8 мл спирта с 7 мл воды и при помешивании и охлаждении проточной водой постепенно прилить 15 мл концентрированной серной кислоты.

2. Смесь охладить до комнатной температуры и добавить при перемешивании 12 г тонко растертого в ступке бромида калия.

3. Собрать установку по предложенной схеме, приемник заполнить водой со льдом так, чтобы носик алонжа был погружен в воду.

4. Нагревать реакционную смесь на электроплитке до тех пор, пока в приемник не перестанут поступать тяжелые маслянистые капли бромистого этила. Если реакционная масса начинает сильно пениться, нагревание необходимо на время прекратить.

5. По окончании реакции бромистый этил отделить от воды в делительной воронке, измерить его объем и провести пробу Бельштейна (качественная реакция на галогены), после чего перенести собранный бромистый этил в склянку для хранения, посуду вымыть и сдать лаборанту.

6. *Проба Бельштейна*: конец медной проволоки, свернутый в петлю, прокалить в пламени спиртовки до исчезновения зеленоватого окрашивания пламени (поверхность проволоки при этом покрывается черным налетом оксида меди). После охлаждения нанести на прокаленную проволоку исследуемое вещество и вновь нагреть в пламени спиртовки. Если вещество содержит галогены, пламя окрашивается в зеленый цвет. Эта реакция основана на том, что галогенопроизводные при нагревании с медью образуют летучие галогениды меди, окрашивающие пламя в зеленый цвет. Проба очень чувствительна, но не позволяет установить, какой именно галоген входит в состав вещества, ее также нельзя использовать для обнаружения галогенов в соединениях, имеющих одновременно азотсодержащие заместители, так как они тоже окрашивают пламя.

Для сравнения можно провести пробу Бельштейна с другими веществами, содержащими галогены (например, с хлороформом, четыреххлористым углеродом и др.).

Опыт 2. Свойства хлороформа

Задание: 1) изучить свойства хлороформа, 2) во всех реакциях отметить наблюдаемые изменения, 3) сделать вывод о гидролитической устойчивости хлороформа и его стабильности при хранении, 4) написать уравнения всех реакций.

Реактивы и оборудование: хлороформ, дист. вода, растворы резорцина, $NaOH$, $AgNO_3$, KI, крахмала, HNO_3, аммиака (конц.), $KMnO_4$; уни-

версальная индикаторная бумага, 7 пробирок, держатель для пробирок, спиртовка, пипетка, медная проволока.

Выполнение опыта

1. Проба Бельштейна

Медную проволоку, на конце свернутую в петлю, прокалить в пламени спиртовки до исчезновения зеленоватого окрашивания пламени. После охлаждения нанести на проволоку каплю хлороформа и вновь нагреть в пламени спиртовки.

2. Цветная реакция

В пробирку налить 2 капли раствора резорцина, четыре капли раствора NaOH, две капли хлороформа и нагреть. Отметить изменение окраски раствора.

3. Определение чистоты хлороформа

а) обнаружение хлористого водорода: поместить в пробирку 2 капли хлороформа, три капли дистиллированной воды и одну каплю раствора нитрата серебра, встряхнуть содержимое пробирки; отметить изменения;

б) обнаружение свободного хлора: поместить в пробирку три капли хлороформа, пять капель дистиллированной воды, одну каплю раствора иодистого калия и встряхнуть содержимое пробирки. Если изменение окраски слоя хлороформа выражено не явно, добавить каплю раствора крахмала.

4. Взаимодействие хлороформа со щелочью

Поместить в пробирку 6-8 капель хлороформа, 2-3 мл раствора щелочи и осторожно нагреть смесь до кипения, часто встряхивая. Полученный однородный раствор (гидролизат) охладить, разделить на 3 пробирки и выполнить следующие операции:

а) в первую пробирку добавить несколько капель разбавленной азотной кислоты до кислой реакции (по универсальной индикаторной бумаге) и несколько капель раствора нитрата серебра;

б) в отдельной пробирке к 0,5 мл раствора нитрата серебра прибавить по каплям концентрированный водный раствор аммиака до растворения первоначально образующегося осадка, в полученный раствор добавить вторую порцию гидролизата;

в) в третью пробирку добавить несколько капель раствора перманганата калия.

3. ГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

К органическим гидроксисоединениям относятся вещества, которые содержат в молекулах одну или более гидроксильных групп **–OH**, связанных с углеводородным радикалом.

В зависимости от характера углеводородного радикала эти соединения подразделяются на две большие группы: **спирты R–OH** и **фенолы Ar–OH**, где **R – *алкил*** (алифатический углеводородный радикал со свободной валентностью при насыщенном *sp*^{3}-атоме углерода); **Ar – *арил*** (ароматический радикал, свободная валентность которого принадлежит *sp*^{2}-атому углерода бензольного кольца, например, радикал *фенил* $–C_6H_5$).

Радикал *бензил* C_6H_5–$\mathbf{CH_2}$**-** является *арил**алкилом*** (свободная валентность находится при насыщенном атоме углерода), поэтому соединение $C_6H_5–CH_2–OH$ относится к спиртам.

3.1. Общая характеристика спиртов

- *Спирты – производные углеводородов, молекулы которых содержат одну или несколько гидроксильных групп* –OH, *связанных с насыщенными* (sp^3) *атомами углерода.*

Общая формула класса спиртов **R–OH**, где R – алкил (Alk).

Классификация спиртов основана на трех структурных признаках.

1. По числу гидроксильных групп спирты подразделяются на:

- *одноатомные* (одна группа –OH), простейший представитель – *метанол* $CH_3–OH$;
- *многоатомные* (две и более групп –OH). Например:

двухатомный спирт – *этиленгликоль* (этандиол-1,2)

$$HO–CH_2–CH_2–OH$$

трехатомный спирт – *глицерин* (пропантриол-1,2,3)

$$HO–CH_2–CH(OH)–CH_2–OH$$

Спирты с двумя OH-группами при одном и том же атоме углерода $RCH(OH)_2$ и $R_2C(OH)_2$ неустойчивы. Подобно угольной кислоте ($O{=}C(OH)_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$) они легко отщепляют воду и превращаются, соответственно, в альдегиды R–CH=O или кетоны $R_2C{=}O$. Трехатомные спирты $R–C(OH)_3$ не существуют.

2. В зависимости от того, с каким атомом углерода (первичным, вторичным или третичным) связана гидроксильная группа, различают спирты: *первичные* $R–CH_2–OH$, *вторичные* $R_2CH–OH$, *третичные* $R_3C–OH$.

3. По строению углеводородных радикалов, связанных с атомом кислорода, спирты подразделяют на: *предельные* – алканолы (например, CH_3CH_2–OH) и циклоалканолы (циклогексанол C_6H_{11}–OH и др.); *непредельные* – алкенолы (CH_2=CH–CH_2–OH), алкинолы (CH≡C–CH_2–OH), циклоалкенолы и т.п.; *ароматические* (например, $C_6H_5CH_2$–OH).

Непредельные спирты с OH-группой при sp^2- или *sp*-атоме углерода (т.е. атоме, соединенном с другим атомом двойной или тройной связью) очень неустойчивы. Например, виниловый спирт CH_2=CH–OH сразу же изомеризуется в уксусный альдегид CH_3–CH=O (см. 1.3.2.1).

Номенклатура. Названия спиртов по заместительной номенклатуре ИЮПАК состоят из названия соответствующего углеводорода, суффикса ***-ол*** и цифры, указывающей положение гидроксигруппы (если это необходимо).

CH_3–OH — *метанол*

C_2H_5–OH — *этанол*

CH_3–CH_2–CH_2–OH — *пропанол-1*

CH_3–CH(OH)–CH_3 — *пропанол-2*

Нумерация главной углеродной цепи ведется от конца, ближайшего к OH-группе.

$\overset{5}{C}H_3$–$\overset{4}{C}H_2$–$\overset{3}{C}H_2$–$\overset{2}{C}H$(OH)–$\overset{1}{C}H_3$ — *пентанол-2*

$\overset{1}{C}H_3$–$\overset{2}{C}H$(OH)–$\overset{3}{C}H$=$\overset{4}{C}$(CH_3)–$\overset{5}{C}H_3$ — *4-метилпентен-3-ол-2*

Цифра, отражающая местоположение OH-группы, в русском языке обычно ставится после суффикса *-ол*. Это разгружает словесную часть названия от цифр (например, 2-метилбутанол-1). В англоязычной литературе цифру ставят перед названием главной цепи: 2-метил-1-бутанол. Правила ИЮПАК разрешают учитывать особенности национального языка.

В названиях многоатомных спиртов (*полиолов*) положение и число гидроксильных групп указывают соответствующими цифрами и суффиксами ***-диол*** (две OH-группы), ***-триол*** (три OH-группы) и т.д.

По радикально-функциональной номенклатуре ИЮПАК названия одноатомных спиртов производят от названий радикалов с добавлением слова ***спирт*** (название класса): *метиловый спирт, этиловый спирт, н-пропиловый спирт, изопропиловый спирт*.

Не следует давать названия, в которых смешаны обе номенклатуры: изопропанол, *трет*-бутанол и т.п. (т.к. нет соответствующих углеводородов – изопропан или *трет*-бутан). Правильные названия этих соединений: изопропиловый спирт или пропанол-2, *трет*-бутиловый спирт или 2-метилпропанол-2.

Изомерия. В ряду спиртов проявляются различные виды изомерии.

Структурная изомерия:

– изомерия положения OH-группы (начиная с C_3)

$CH_3-CH_2-CH_2-OH$ — *пропанол-1 (н-пропиловый спирт)*

$CH_3-CH(OH)-CH_3$ — *пропанол-2 (изопропиловый спирт)*

– изомерия углеродного скелета (начиная с C_4)

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ — *бутанол-1 (н-бутиловый спирт)*

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-OH$ — *2-метилпропанол-1 (изобутиловый спирт)*

– межклассовая изомерия с простыми эфирами (начиная с C_2)

CH_3-CH_2-OH — *этиловый спирт*

CH_3-O-CH_3 — *диметиловый эфир*

Пространственная изомерия. Для спиртов, в молекулах которых имеется асимметрический углеродный атом (т.е. атом, связанный с четырьмя разными заместителями), характерна *оптическая изомерия* (например, для бутанола-2 $CH_3C^*H(OH)CH_2CH_3$).

Алкенолы типа $R-CH=CH-CH_2OH$ проявляют *цис-транс*-изомерию относительно двойной связи.

Следует также иметь в виду, что за счет внутримолекулярного вращения по σ-связям C–C и C–O спиртам свойственна конформационная изомерия. Например:

этанол заслоненная конформация заторможенная конформация

3.2. Общая характеристика фенолов

• *Фенолы – производные ароматических углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода бензольного кольца замещены на гидроксильную группу* –OH.

В отличие от спиртового гидроксила, связанного с sp^3-углеродным атомом, фенольная OH-группа находится при sp^2-атоме углерода ароматического ядра.

По числу гидроксильных групп фенолы, как и спирты, подразделяются на *одноатомные* (одна OH-группа) и *многоатомные* (обычно две или три OH-группы).

Общая формула одноатомных фенолов **Ar-OH**, где Ar – ароматический радикал (C_6H_5–, $CH_3C_6H_4$– и т.п.).

Простейший представитель – **фенол C_6H_5-OH** (гидроксибензол).

Многие фенолы и их производные широко распространены в растительном мире (пигменты, дубильные вещества, компоненты древесины). Значительные количества фенольных соединений содержат угли (продукты разложения древесных и растительных остатков). Фенолы применяются в производстве полимеров, красителей, лекарств, душистых веществ, средств защиты растений.

Номенклатура. Для большинства фенолов используются тривиальные названия, принятые номенклатурой ИЮПАК: *фенол*, *крезолы* (изомерные гидроксипроизводные толуола), *пирокатехин*, *резорцин*, *гидрохинон* и др.

Одноатомные фенолы называются как производные первого члена этого ряда – *фенола*. Название строят, исходя из нумерации бензольного кольца, которую начинают от атома углерода, связанного с OH-группой. При этом набор номеров заместителей должен быть наименьшим. Например:

OH, CH_3, H_3C, 1, 2, 3, 4, 5, 6

2,5-диметилфенол

OH, C_2H_5, CH_3, 1, 2, 3, 4, 5, 6

3-метил-2-этилфенол

В названиях монозамещенных фенолов обычно используются приставки *орто*-, *мета*- и *пара*-. Например, три изомерных крезола (метилфенола) называют *орто*-, *мета*- и *пара*-крезолами:

OH, CH_3 — *орто*-крезол (2-метилфенол)

OH, CH_3 — *мета*-крезол (3-метилфенол)

OH, CH_3 — *пара*-крезол (4-метилфенол)

Для большинства многоатомных фенолов и гидроксипроизводных многоядерных аренов в номенклатуре ИЮПАК сохраняются тривиальные названия.

OH, OH — *пирокатехин* (1,2-дигидроксибензол)

OH, OH — *резорцин* (1,3-дигидроксибензол)

OH, HO — *гидрохинон* (1,4-дигидроксибензол)

OH, OH, OH — *пирогаллол* (1,2,3-тригидроксибензол)

OH — α–*нафтол* (1-нафтол)

OH — β–*нафтол* (2-нафтол)

Эти названия используются в качестве родоначальных в названиях замещенных фенолов (например: *метилгидрохинон*, *2-этилрезорцин*).

Производные пирокатехина, резорцина и гидрохинона входят в состав различных природных соединений. Исходя из пирокатехина, был получен *адреналин* (первый синтез гормона). Гидрохинон применяется как проявитель в фотографии.

R Ö H

Изомерия. Для фенолов характерна структурная изомерия:

– изомерия положения гидроксигруппы (например, *орто*-, *мета*- и *пара*-крезолы);

– межклассовая изомерия алкилфенолов с простыми эфирами (алкоксибензолами) и ароматическими спиртами:

HO–C_6H_4–CH_3 C_6H_5–O–CH_3 C_6H_5–CH_2–OH

метилфениловый эфир *бензиловый спирт*

3.3. Строение гидроксильной группы

• *Свойства спиртов и фенолов определяются строением гидроксильной группы* –OH, *характером связей* O–H *и* C–O, *строением углеводородных радикалов и взаимным влиянием атомов в молекулах*.

Связи O–H и C–O полярные ковалентные. Это следует из различий в электроотрицательности кислорода (3,5), водорода (2,1) и насыщенного углерода (2,5). Электронная плотность обеих связей смещена к более электроотрицательному атому кислорода:

$$\overset{\delta+}{C} \rightarrow \overset{\delta-}{\ddot{O}} \leftarrow \overset{\delta+}{H}$$

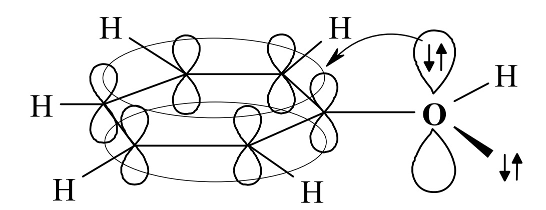
Дипольные моменты связей:
0,70*D* (C–O) и 1,51*D* (O–H).

В реакциях разрыв этих связей происходит преимущественно гетеролитически с образованием ионных частиц.

Атому кислорода в **спиртах** свойственна sp^3-гибридизация. В образовании его связей с атомом углерода и атомом водорода участвуют две $2sp^3$-атомные орбитали. Валентный угол C–O–H близок к тетраэдрическому (108,5°). Каждая из двух других $2sp^3$-АО кислорода занята неподеленной парой электронов.

В **фенолах** под влиянием π-электронной системы бензольного кольца для атома кислорода предпочтительней sp^2-гибридизация. При этом одна

из неподеленных электронных пар находится на негибридной *p*-орбитали и может участвовать в сопряжении с ароматической π-системой:



Электронные эффекты гидроксильной группы. Группа –ОН проявляет отрицательный индуктивный эффект (–*I*-эффект) по отношению к углеводородному радикалу и в **спиртах** выступает как **электронноакцепторный заместитель**.

$$H_3C-CH_2\rightarrow CH_2\rightarrow \overset{\delta+}{C}H_2\rightarrow \overset{\delta-}{OH}$$

-I эффект ОН-группы в спиртах

В фенолах, где ОН-группа находится при sp^2-атоме углерода, кроме –*I*-эффекта, она проявляет положительный мезомерный эффект (+*M*), предоставляя неподеленную электронную пару кислорода в π-систему сопряжения бензольного кольца:

δ- **+*M*** δ- ÖH ***-I*** δ-

электронные эффекты ОН-группы в феноле

+M* > *-I

Вследствие большей подвижности π-электронов +*M*-эффект сильнее, чем –*I*-эффект, т.е. гидроксигруппа в **фенолах** является **электронодонорным заместителем** (отрицательный заряд на атоме кислорода в феноле ниже, чем в предельных одноатомных спиртах).

Следствием полярности связи О–Н и наличия неподеленных пар электронов на атоме кислорода является способность гидроксисоединений к образованию **водородных связей**, приводящих к ассоциации молекул.

R R R

:Ö–H • • • :Ö–H • • • :Ö–H • • •

Ассоциация молекул гидроксильных соединений

Это объясняет, почему даже низшие спирты – жидкости с относительно высокой температурой кипения (т. кип. метанола +64,5 °С). При пе-

реходе от одноатомных к многоатомным спиртам или фенолам температуры кипения и плавления резко возрастают.

Образование водородных связей с молекулами воды способствует растворимости гидроксисоединений в воде.

```
                R
                 \
:Ö—H  · · ·  :O—H  · · ·  :Ö—H
 /            ··           /
H                         H
```

Гидратация молекул гидроксильных соединений

Способность растворяться в воде уменьшается с увеличением углеводородного радикала и от многоатомных гидроксисоединений к одноатомным. Метанол, этанол, пропанолы, этиленгликоль и глицерин смешиваются с водой в любых соотношениях. Начиная с бутилового спирта, растворимость спиртов в воде быстро уменьшается. Высшие спирты в воде нерастворимы. Растворимость фенола в воде ограничена (8,2% при 15°С).

Легкокипящие спирты огнеопасны. Метанол, этиленгликоль и фенолы относятся к высокотоксичным веществам.

3.4. Химические свойства гидроксисоединений

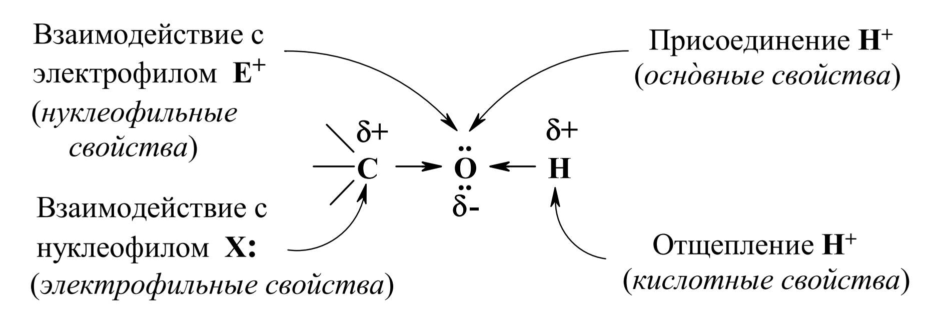
В реакциях гидроксисоединений по функциональной группе возможен разрыв одной из двух связей:

- С–ОН с отщеплением ОН-группы,
- О–Н с отщеплением водорода.

Это могут быть реакции *замещения*, в которых происходит замена ОН или Н, либо реакции *элиминирования* (отщепления), когда образуется двойная связь.

Полярный характер связей С–О и О–Н способствует гетеролитическому их разрыву под действием полярных реагентов и протеканию реакций по *ионному механизму*.

При разрыве связи О–Н с отщеплением протона (H^+) проявляются *кислотные свойства* гидроксисоединения, а за счет неподеленной пары электронов на атоме кислорода – свойства *основания* и *нуклеофила*. Пониженная электронная плотность на атоме углерода в связи С–О облегчает ее разрыв в реакциях с нуклеофильными реагентами (*электрофильные* свойства).



Таким образом, гидроксильные соединения могут вступать в разнообразные реакции, образуя вещества различных классов. Вследствие доступности гидроксисоединений, в особенности спиртов, каждая из этих реакций является одним из лучших способов получения определенных органических соединений.

3.4.1. Реакции по связи О–Н

К наиболее характерным реакциям гидроксисоединений, идущим с разрывом связи О–Н, относятся:

- *замещение* атома водорода на металл (кислотные свойства);
- *замещение* атома водорода на остаток кислоты (образование сложных эфиров);
- *отщепление* водорода при окислении и дегидрировании.

Легкость этих реакций и строение образующихся продуктов зависят от строения углеводородного радикала и взаимного влияния атомов в молекуле гидроксильного соединения.

Реакционная способность **одноатомных спиртов** в реакциях по связи О–Н уменьшается в ряду:

$$CH_3OH > \text{первичные} > \text{вторичные} > \text{третичные.}$$

Эта последовательность обусловлена снижением полярности связи О–Н и уменьшением относительной устойчивости анионов, образующихся при ее разрыве ($CH_3O^- > RCH_2\text{-}O^- > R_2CH\text{-}O^- > R_3C\text{-}O^-$), за счет увеличения +*I*-эффекта алкильных радикалов (от первичных к третичным).

Если в **многоатомных спиртах** ОН-группы находятся при соседних атомах углерода (*виц*-диолы), то вследствие взаимного влияния этих групп (–*I*-эффект одной ОН-группы по отношению к другой), разрыв связи О–Н происходит легче, чем в одноатомных спиртах.

Многоатомные спирты с несоседними ОН-группами подобны по свойствам одноатомным спиртам (не передается влияние –*I* эффекта удаленных гидроксигрупп).

Фенолы в большинстве реакций по связи О–Н активнее спиртов, поскольку эта связь более полярна за счет смещения электронной плотности от атома кислорода в сторону бензольного кольца (участие неподеленной электронной пары атома кислорода в системе π-сопряжения).

Кроме того, образующиеся при разрыве связи О–Н феноксид-анионы ArO^-, более стабильны (и легче образуются), чем алкоксид-анионы RO^-, вследствие делокализации отрицательного заряда в π-электронной системе:

$$R\rightarrow C—O^-$$

+I-эффект алкильной группы повышает отрицательный заряд на атоме кислорода

O⁻ или δ– δ– O δ– δ–

Делокализация заряда в системе сопряжения

Кислотные свойства гидроксисоединений

Одноатомные спирты реагируют с активными металлами (Na, K, Mg, Al и др.), образуя соли – *алкоголяты* (алкоксиды):

$$2R–OH + 2Na \rightarrow 2RO^- Na^+ + H_2\uparrow$$

$$2C_2H_5OH + 2K \rightarrow 2C_2H_5O^- K^+ + H_2\uparrow$$

Алкоголяты под действием воды полностью гидролизуются с выделением спирта и гидроксида металла:

$$C_2H_5O^-K^+ + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + KOH$$

Следовательно, спирты – более слабые кислоты, чем вода. Это объясняется тем, что алкильный радикал, проявляя +*I*-эффект, повышает электронную плотность на атоме кислорода и уменьшает полярность связи О–Н. Поэтому при взаимодействии спиртов со щелочами алкоголяты практически не образуются (равновесие сдвинуто в сторону исходных веществ).

Можно добавить, что кислотность спиртов проявляется в способности вытеснять углеводороды, которые относятся к еще более слабым кислотам, из их солей (например, из реактивов Гриньяра RMgHal):

$$R–OH + R'MgBr \rightarrow R'H + Mg(OR)Br$$

Многоатомные спирты с ОН-группами у соседних атомов углерода (этиленгликоль, глицерин и т.п.) вследствие взаимного влияния атомов (–*I*-эффект ОН-групп) являются более сильными кислотами, чем одноатомные спирты. Они образуют соли (*гликоляты*, *глицераты*) не только в реакциях с активными металлами, но и под действием их гидроксидов:

$$HO-CH_2CH_2-OH + 2NaOH \rightleftarrows \overset{+}{Na}\overset{-}{O}-CH_2CH_2-\overset{-}{O}\overset{+}{Na} + 2H_2O$$

гликолят натрия

виц-Диолы, в отличие от других спиртов, образуют внутрикомплексные соли меди (II), имеющие глубокую синюю окраску (*качественная реакция*):

$$2\,\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + Cu(OH)_2 + 2NaOH \longrightarrow \left[\begin{matrix} CH_2-O & & O-CH_2 \\ | & Cu & | \\ CH_2-O & & O-CH_2 \end{matrix}\right]^{2-} 2Na^+ + 4H_2O$$

гликолят меди(II)

Фенолы – более сильные кислоты, чем спирты и вода, поскольку связь О–Н при бензольном кольце, как уже отмечалось ранее, обладает повышенной полярностью, а соответствующие феноксид-анионы ArO^- – большей устойчивостью.

Раствор фенола в воде проявляет слабокислую реакцию за счет частичной диссоциации:

$$C_6H_5-OH \rightleftarrows C_6H_5-O^- + H^+$$

Отсюда произошло его название «карболовая кислота» (0,5-5% растворы фенола применяются для дезинфекции).

Фенолы реагируют как с активными металлами, так и с их гидроксидами, образуя соли – *феноляты* (феноксиды):

$$2C_6H_5-OH + 2Na \longrightarrow 2C_6H_5-O^-Na^+ + H_2\uparrow$$

фенолят натрия

$$C_6H_5-OH + KOH \rightleftarrows C_6H_5-O^-K^+ + H_2O$$

фенолят калия

Однако фенол слабее органических и неорганических кислот. По силе он уступает даже угольной кислоте и не взаимодействует с раствором $NaHCO_3$. Напротив, его соли разлагаются угольной кислотой ($H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O$):

$$C_6H_5O^-Na^+ + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3$$

На нерастворимости фенолов в растворе гидрокарбоната натрия основано их отделение от карбоновых кислот RCOOH, образующих растворимые соли.

Кислотность фенола резко возрастает при введении в бензольное кольцо электроноакцепторных заместителей. Например, 2,4,6-тринитрофенол (*пикриновая кислота*) в 100 раз сильнее фосфорной кислоты. Электронодонорные группы, наоборот, ослабляют кислотные свойства фенольных соединений.

Образование сложных эфиров

Спирты взаимодействуют с органическими и минеральными кислородсодержащими кислотами, образуя сложные эфиры.

В реакции с органической кислотой спирт выступает как нуклеофил, отдавая неподеленную электронную пару атома кислорода на связь с карбонильным углеродом в молекуле кислоты:

$$R-\ddot{O}-H + HO-C(=O)-R' \overset{H^+}{\rightleftarrows} R-O-C(=O)-R' + H_2O$$

спирт *карбоновая кислота* *сложный эфир*

Взаимодействие кислот и спиртов протекает обратимо (обратный процесс – гидролиз сложных эфиров). Подробнее см. 5.3.1.

Название сложного эфира строится по названию углеводородного радикала в молекуле спирта с добавлением названия анионного остатка кислоты (нитрат, сульфат, фосфат, ацетат и т.п.).

Примеры реакций образования сложных эфиров:

$$CH_3-O-H + HO-C(=O)-CH_3 \rightleftarrows H_3C-O-C(=O)-CH_3 + H_2O$$

метанол *уксусная кислота* *метилацетат*

$$C_2H_5-O-H + HO\text{-}NO_2 \rightleftarrows C_2H_5\text{-}O\text{-}NO_2 + H_2O$$

этанол *азотная кислота* *этилнитрат*

В реакциях спиртов с многоосновными кислотами могут быть получены неполные или полные эфиры:

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \xrightarrow[-\,H_2O]{\text{на холоду}} C_2H_5OSO_2OH \xrightarrow[-\,H_2O]{C_2H_5OH,\ 140\ ^oC} C_2H_5OSO_2OC_2H_5$$

этилгидросульфат *диэтилсульфат*

Многоатомные спирты в зависимости от соотношения реагентов вступают в реакцию одной и более OH-группами. При недостатке кислоты образуется неполный эфир.

$$CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH) + HO-NO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2(ONO_2)-CH(OH)-CH_2(OH) + H_2O$$

глицерин *мононитрат глицерина*

$$\underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH_2} + 3\,HO-NO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{ONO_2}{CH_2}-\underset{ONO_2}{CH}-\underset{ONO_2}{CH_2} + 3H_2O$$

тринитрат глицерина (*нитроглицерин*)

Тривиальное название «нитроглицерин» дает неверное представление о строении этого вещества, так как приставка «нитро» используется в названиях нитросоединений $R\text{-}NO_2$. Эфиры азотной кислоты $R\text{-}ONO_2$, как и ее соли, называются нитратами. Тринитрат глицерина применяется в производстве взрывчатого вещества – *динамита*, а также как лекарственное средство при сердечных заболеваниях.

Фенолы не образуют сложные эфиры в реакциях с кислотами. Для этого используются более реакционноспособные производные кислот (ангидриды, хлорангидриды). Например, фениловый эфир уксусной кислоты (*фенилацетат*) можно получить в реакции фенола с хлорангидридом уксусной кислоты:

$$C_6H_5-O-H + Cl-C(=O)-CH_3 \longrightarrow C_6H_5-O-C(=O)-CH_3 + HCl\uparrow$$

хлорангидрид уксусной кислоты (ацетилхлорид) — *фенилацетат*

Окисление гидроксисоединений

При действии окислителей ($K_2Cr_2O_7$+H_2SO_4, $KMnO_4$, O_2+катализатор) группа >CH–O–H превращается в карбонильную группу >C=O, а гидроксисоединение – в карбонильное производное.

Первичные спирты при окислении образуют *альдегиды*, которые легко окисляются до *карбоновых кислот*.

$$R-CH_2-OH \xrightarrow{[O]} \left[R-CH(OH)-OH\right] \xrightarrow{-H_2O} R-CH=O \xrightarrow{[O]} R-C(=O)-OH$$

первичный спирт — альдегид — карбоновая кислота

Окисления альдегида в карбоновую кислоту можно избежать, удаляя его из реакционной смеси путем отгонки (альдегид кипит при более низкой температуре, так как его молекулы не ассоциированы за счет водородных связей).

При окислении **вторичных спиртов** получают *кетоны*.

$$R(R')CH{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{[O]} R(R')C{=}O$$

вторичный спирт → кетон

Промышленное значение имеет реакция окисления вторичного алициклического спирта *циклогексанола* до кетона *циклогексанона*. Этот кетон служит сырьем в производстве *капролактама* и полимера на его основе – *капрона*.

$$C_6H_{11}OH \xrightarrow[-H_2O]{[O]} C_6H_{10}{=}O$$

циклогексанол (вторичный спирт) → *циклогексанон* (кетон)

Окисление первичных и вторичных спиртов происходит также в результате реакции *дегидрирования* (отщепления водорода) при пропускании паров спирта над нагретым катализатором (Cu, соединения Ag, Cr или Zn):

$$R{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{t,\,Cu} R(H)C{=}O + H_2 \qquad R(R)CH{-}OH \xrightarrow{t,\,Cu} R(R)C{=}O + H_2$$

Этот метод позволяет превращать первичные спирты в альдегиды без их дальнейшего окисления до кислот.

Третичные спирты более устойчивы к действию окислителей, чем первичные и вторичные, которые окисляются в кислой, нейтральной и щелочной средах. Окисление третичных спиртов происходит только *в кислой среде при нагревании*, что приводит к разрушению углеродного скелета и образованию смеси продуктов (карбоновых кислот и кетонов с меньшей молекулярной массой).

Процесс идет через стадию дегидратации с последующим деструктивным окислением алкена. Например:

$$CH_3{-}C(CH_3)(OH){-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{H^+,\ \text{нагревание}} CH_3{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{KMnO_4(H^+)} (CH_3)_2C{=}O + CH_3COOH$$

2-метилбутанол-2 → *2-метилбутен-2* → *ацетон* + *уксусная кислота*

Фенолы окисляются легко с образованием довольно сложных продуктов. Многие из фенолов, являясь бесцветными веществами, при стоянии на воздухе приобретают окраску за счет примеси продуктов окисления.

Действие на фенол сильных окислителей (CrO_3, хромовая смесь) приводит к образованию *хинона* (наряду с другими продуктами окисления):

$$\text{H–}C_6H_4\text{–OH} \xrightarrow[-\,H_2O]{K_2Cr_2O_7,\ H^+} O{=}C_6H_4{=}O$$

хинон

Предельное окисление гидроксисоединений до CO_2 и H_2O происходит при их горении. Например:

$$2CH_3OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O$$

Схема полного окисления метанола:

$$CH_3OH \xrightarrow[-\,H_2O]{[O]} H{-}C{\overset{O}{\underset{H}{<}}} \xrightarrow{[O]} H{-}C{\overset{O}{\underset{OH}{<}}} \xrightarrow{[O]} \left[HO{-}C{\overset{O}{\underset{OH}{<}}}\right] \rightarrow H_2O + CO_2$$

муравьиный альдегид — *муравьиная кислота* — *угольная кислота*

При горении спиртов выделяется большое количество тепла.

Например: $C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O + 1370$ кДж/моль

Благодаря высокой экзотермичности этой реакции, этанол считается перспективным и экологически чистым заменителем бензинового топлива в двигателях внутреннего сгорания. В лабораторной практике этанол известен как горючее для «спиртовок».

3.4.2. Реакции по связи С–О

Этот тип реакций характерен для **спиртов**. Фенолы в реакции с разрывом С–О-связи практически не вступают, так как атом кислорода прочно связан с атомом углерода бензольного кольца за счет участия своей неподеленной электронной пары в системе сопряжения.

Наиболее типичные реакции спиртов с участием связи С–О:

- *нуклеофильное замещение* (S_N) группы ОН на галоген или другую нуклеофильную частицу (например, на группу RO^- при межмолекулярной дегидратации спиртов с образованием простых эфиров);
- *отщепление* (элиминирование) ОН и Н от соседних атомов углерода (внутримолекулярная дегидратация спиртов при образовании алкенов).

Легкость разрыва связи С–О в спиртах уменьшается в ряду:

третичные > *вторичные* > *первичные* > CH_3OH

Этот ряд определяется относительной устойчивостью карбокатионов, которые образуются при разрыве С–О-связи:

$$R_3C^+ > R_2CH^+ > RCH_2^+ > CH_3^+$$

Замещение гидроксильной группы

Группа -OH в спиртах может замещаться в реакции с *нуклеофильным реагентом* (частицей, предоставляющей пару электронов на образование ковалентной связи): $Cl{:}^-$, $Br{:}^-$, $I{:}^-$, $RO{:}^-$, $H_2N{:}^-$, $R_2N{:}^-$ и т.п.

Под действием нуклеофила происходит разрыв связи C–O и замещение гидроксильной группы. Но группа HO^- – плохая уходящая группа, так как она является сильным основанием. Для протекания реакции необходимо превратить группу OH в хорошую уходящую группу, обладающую свойствами слабого основания. Для этого действием сильных кислот молекулы спирта переводят в оксониевую форму RO^+H_2, от которой легко отщепляется H_2O (слабое основание). Поэтому, в отличие от реакций нуклеофильного замещения в галогеналканах, замещение гидроксигруппы проводят в присутствии кислотных катализаторов.

Замещение гидроксила на галоген происходит при взаимодействии спиртов с галогеноводородами:

$$\text{R-OH} + \text{HX} \rightleftharpoons \text{R-X} + H_2O \qquad (\text{X} = \text{Cl, Br, I})$$

Эта реакция лежит в основе промышленного и лабораторного способов получения галогенопроизводных углеводородов R-X. Обратная реакция – гидролиз галогеноуглеводородов (см. 2.2.1).

Образованию R-X способствует катализатор – сильная кислота (например, конц. H_2SO_4), которая выполняет также роль генератора газообразного реагента HX из его соли:

$$KBr + H_2SO_4 \rightarrow HBr + KHSO_4$$

$$\underset{\textit{пропанол-2}}{CH_3-\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}-CH_3} + HBr \xrightleftharpoons{H^+} \underset{\textit{2-бромпропан}}{CH_3-\underset{\substack{|\\ Br}}{CH}-CH_3} + H_2O$$

Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения. Нуклеофил – бромид-анион Br^- в составе молекулы HBr.

Нуклеофильное замещение характерно также для реакций *межмолекулярной дегидратации спиртов* (см. ниже): OH-группа в одной молекуле спирта замещается на группу -OR другой молекулы.

$$\text{R–OH} + \text{H–OR} \rightarrow \text{R–OR} + H_2O$$

Механизм нуклеофильного замещения в спиртах рассмотрим на примере реакции изопропилового спирта (пропанола-2) с газообразным HBr в присутствии катализатора H_2SO_4.

Кислотный катализатор необходим для преобразования плохой уходящей группы OH в хорошую уходящую группу – молекулу воды. Как сильная кислота H_2SO_4 служит источником (донором) протонов:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^-$$

Спирты являются слабыми основаниями (акцепторами протона) за счет одной из неподеленных электронных пар атома кислорода. Поэтому в присутствии сильной кислоты происходит протонирование спирта (образование донорно-акцепторной связи O–H):

$$\underset{\textit{изопропиловый спирт}}{CH_3-CH(-\ddot{O}-H)-CH_3} \xrightleftharpoons[\textit{быстро}]{H^+} \underset{\textit{изопропилгидроксоний}}{CH_3-CH(-\overset{+}{O}H_2)-CH_3}$$

В общем виде:

$$R-\ddot{O}-H \xrightleftharpoons[\textit{быстро}]{H^+} \underset{\textit{алкилгидроксоний}}{R\text{-}\overset{+}{O}H_2}$$

Далее реакция может идти по одному из двух возможных механизмов – S_N1 – мономолекулярное нуклеофильное замещение или S_N2 – бимолекулярное нуклеофильное замещение (см. 2.2.1).

Механизм S_N1. По этому механизму реакция идет в две стадии.

Стадия 1. Катион алкилгидроксония, отщепляя воду, превращается в карбокатион:

$$\underset{\textit{изопропилгидроксоний}}{CH_3-CH(-\overset{+}{O}H_2)-CH_3} \xrightleftharpoons[\textit{медленно}]{} \underset{\textit{изопропилкатион}}{CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3} + H_2O$$

Роль кислоты, таким образом, заключается в превращении OH-группы в H_2O, которая отщепляется легче, чем анион HO^-.

Стадия 2. Карбокатион вызывает гетеролитический разрыв связи в галогеноводороде и присоединяет галогенид-анион с образованием конечного продукта:

$$CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3 + \overset{\delta+}{H}\,|\,\overset{\delta-}{:Br} \xrightarrow[\textit{быстро}]{} \underset{\textit{2-бромпропан (изопропилбромид)}}{CH_3-CHBr-CH_3} + H^+$$

Освободившийся ион H^+ идет на протонирование новых молекул спирта.

Стадия 1 является лимитирующей. Поскольку в ней участвует только одна частица (протонированная молекула спирта), реакция считается мономолекулярной (мономолекулярное нуклеофильное замещение).

Механизм S_N2. Практически одновременно происходит отщепление воды и присоединение галогена (без образования карбокатиона). Реакция идет в одну стадию с участием обоих реагентов.

$$CH_3-\underset{\underset{H-\overset{+}{O}-H}{|}}{CH}-CH_3 + \overset{\delta+}{H} \,|\, :\overset{\delta-}{Br} \xrightarrow[-H^+]{} \left[\overset{\delta-}{Br} \cdots C(CH_3)(H)(CH_3) \cdots \overset{\delta+}{O}H_2 \right]^{\neq} \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_3 + H_2O$$

переходный комплекс

В общем случае механизм нуклеофильного замещения зависит от строения реагентов и условий реакции. Для первичных спиртов предпочтительней механизм S_N2, а для третичных – S_N1. Вторичные спирты занимают промежуточное положение: механизм реакции зависит от условий ее проведения и может быть смешанным.

На лимитирующей стадии в механизме S_N1 происходит образование карбокатиона. Чем стабильнее этот катион, тем легче он образуется. Третичный катион R_3C^+ стабильнее, чем вторичный R_2CH^+ и, тем более, первичный RCH_2^+ (три +*I*-эффекта алкильных групп R в третичном катионе, два – во вторичном и один – в первичном).

С другой стороны, энергия переходного состояния в механизме S_N2 тем ниже, чем меньше пространственные препятствия для его достижения, т.е. чем меньше алкильных групп у атакуемого атома углерода.

Таким образом, активность спиртов изменяется в следующем порядке:

S_N1 *третичные* > *вторичные* > *первичные* > CH_3OH

S_N2 CH_3OH > *первичные* > *вторичные* > *третичные*.

Дегидратация спиртов

Отщепление воды от молекул спирта происходит при действии концентрированной серной кислоты и в зависимости от температуры может идти как *внутримолекулярная* или *межмолекулярная* реакция.

Внутримолекулярная дегидратация спиртов осуществляется при повышенной температуре и приводит к образованию алкенов (*реакция β-элиминирования*):

$$\underset{\boxed{H \quad OH}}{CH_2-CH_2} \xrightarrow{H_2SO_4,\ 180\,^oC} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

Для вторичных и третичных спиртов возможны различные направления реакции. В этом случае дегидратация идет преимущественно по *правилу Зайцева*: водород отщепляется от менее гидрогенизированного атома

углерода (т.е. образуется более замещенный по двойной связи алкен). Например, при дегидратации бутанола-2 основным является направление I:

$$CH_3-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4,\ t} \begin{cases} \xrightarrow{I} \mathbf{CH_3-CH=CH-CH_3} \text{ (бутен-2)} \\ \xrightarrow{II} CH_3-CH_2-CH=CH_2 \text{ (бутен-1)} \end{cases}$$

бутанол-2

Легкость внутримолекулярной дегидратации спиртов уменьшается в ряду: третичные > вторичные > первичные.

Межмолекулярная дегидратация спиртов происходит при более низкой температуре, чем внутримолекулярная реакция:

$$\begin{matrix} C_2H_5-OH \\ C_2H_5-O-H \end{matrix} \xrightarrow{H_2SO_4,\ 140\ ^oC} C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2O$$

диэтиловый эфир

Отщепление молекулы воды от двух молекул спирта с образованием простого эфира является реакцией *нуклеофильного замещения*. При взаимодействии первичных спиртов с концентрированной серной кислотой первоначально образуется неполный сложный эфир – этилсерная кислота. Реакция образования этилсерной кислоты экзотермична и обратима. Спирт, взятый в избытке, взаимодействует с этилсерной кислотой при нагревании до 130-140°С, при этом регенерируется серная кислота и образуется простой эфир.

Активность спиртов при межмолекулярной дегидратации:

CH_3OH > *первичные* > *вторичные* > *третичные.*

Реакции элиминирования и нуклеофильного замещения могут протекать одновременно и конкурировать между собой. Изменение условий (в данном случае, температуры) позволяет осуществить преимущественно одну из этих реакций. Важным фактором является и строение спирта. Для третичных спиртов легче идет внутримолекулярная дегидратация (элиминирование), а для первичных – межмолекулярная (замещение).

3.4.3. Простые эфиры

- *Простыми эфирами называются органические вещества, молекулы которых состоят из углеводородных радикалов, соединенных атомом кислорода*: **R–O–R'**, где R и R' – различные или одинаковые радикалы.

Простые эфиры рассматриваются как производные спиртов. Названия этих соединений состоят из названий радикалов и слова ***эфир*** (название

класса). Для симметричных эфиров ROR используется приставка ***ди-*** перед названием радикала, а в названиях несимметричных эфиров ROR' радикалы указываются в алфавитном порядке. Например, CH_3OCH_3 – диметиловый эфир; $C_2H_5OCH_3$ – метилэтиловый эфир.

Симметричные простые эфиры R–O–R получают при межмолекулярной дегидратации спиртов.

Эфиры несимметричного строения R–O–R' образуются при взаимодействии галогеноуглеводорода и алкоголята (*синтез Вильямсона*). Например, метилэтиловый эфир можно получить из хлорметана и этилата натрия:

$$CH_3Cl + C_2H_5O^-Na^+ \rightarrow CH_3{-}O{-}C_2H_5 + NaCl$$

В этой реакции происходит нуклеофильное замещение галогена (Cl^-) на алкоксигруппу ($C_2H_5O^-$).

Простые эфиры имеют более низкие температуры кипения и плавления, чем изомерные им спирты. Они практически не растворяются в воде. Это объясняется тем, что простые эфиры не образуют ассоциирующих водородных связей, так как в их молекулах отсутствуют полярные связи O–H.

Простые эфиры – малоактивные соединения, они значительно менее реакционноспособны, чем спирты. Хорошо растворяют многие органические вещества и поэтому часто используются как инертные растворители при проведении реакций, для экстракции и перекристаллизации.

Характерные химические свойства простых эфиров:

- разложение под действием концентрированных иодоводородной или бромоводородной кислот

$$R{-}O{-}R' + HI \rightarrow ROH + R'I$$

- образование нестойких солей оксония при взаимодействии с сильными кислотами

$$R_2O + HCl \rightarrow [R_2OH]^+Cl^-$$

хлорид диалкилоксония

Диэтиловый эфир $C_2H_5OC_2H_5$, самый распространенный из простых эфиров, часто называется просто «эфиром». Применяется в медицине, в различных областях как растворитель и экстрагент. Диэтиловый эфир (т. кип. 35 °C) – исключительно огнеопасное вещество с очень низкой температурой воспламенения (– 49 °C).

При длительном хранении на воздухе, особенно на свету, простые эфиры частично окисляются. При этом образуются органические пероксиды, которые являются сильными окислителями: они выделяют иод из подкисленного раствора иодида калия и окисляют соли железа (II) до солей железа (III), которые образуют с роданидами ярко окрашенный роданид железа (III). Иод хорошо растворим в

эфире, а роданид железа – в воде. Перегонка долго хранившегося и обогащенного пероксидами диэтилового эфира может закончиться взрывом; для удаления пероксидов эфир обычно встряхивают с сульфатом железа (II).

К важнейшим простым эфирам относятся и гетероциклические кислородсодержащие соединения – *этиленоксид* (см. 1.2.2.4), *тетрагидрофуран* и *диоксан*:

этиленоксид (эпоксид)

тетрагидрофуран (ТГФ)

$$CH_2-O-H + HO-CH_2 / CH_2-OH + H-O-CH_2 \xrightarrow[-2H_2O]{H_2SO_4}$$

1,4-диоксан (диоксан)

Диоксан (т. кип. 101°С) – хороший растворитель, смешивается как с водой, так и с углеводородами. За эти качества его назвали «органической водой». Достаточно токсичен. Значительно более опасны галогенсодержащие дибензопроизводные диоксана. Например, печально известный *диоксин* (2,3,7,8-тетрахлордибензо-*п*-диоксин):

Это вещество даже в очень низких концентрациях резко снижает иммунитет человека к вирусным инфекциям и влияет на генетический аппарат. Аналогичную опасность представляют и другие полихлорированные дибензо-*п*-диоксины, называемые просто «диоксинами».

3.4.4. Реакции фенола по бензольному кольцу

Взаимное влияние атомов в молекуле фенола проявляется не только в особенностях поведения гидроксигруппы, рассмотренных нами ранее, но и в повышенной реакционной способности бензольного ядра при *электрофильном замещении* (см. 1.4.3.2). Гидроксильная группа (ориентант I рода) увеличивает электронную плотность в бензольном кольце, особенно, в *орто-* и *пара*-положениях (+*M*-эффект ОН-группы):

δ- δ- δ- δ+

Поэтому фенол значительно активнее бензола вступает в реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце, образуя 2-, 4-, 2,4-, 2,6- и 2,4,6-производные. Например, фенол при комнатной температуре и

без катализатора взаимодействует с бромной водой с образованием белого осадка 2,4,6-трибромфенола (*качественная реакция*):

$$C_6H_5OH + 3Br_2 \xrightarrow{H_2O} C_6H_2Br_3OH + 3HBr$$

2,4,6-трибромфенол

Другим примером реакции фенола по бензольному кольцу является *нитрование*. Под действием 20% азотной кислоты фенол легко превращается в смесь *орто-* и *пара*-нитрофенолов:

$$C_6H_5OH + HNO_3 \xrightarrow[- H_2O]{} o\text{-}HOC_6H_4NO_2 + p\text{-}HOC_6H_4NO_2$$

о-нитрофенол *п-нитрофенол*

При использовании концентрированной азотной кислоты образуется 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота).

Взаимодействие фенола с формальдегидом также происходит как электрофильное замещение преимущественно в *орто*-положение бензольного кольца, и приводит к образованию фенолоформальдегидных смол (*реакция поликонденсации*):

$$C_6H_5–OH + CH_2=O \rightarrow HO–C_6H_4–CH_2OH$$

$$HO–C_6H_4–CH_2OH + C_6H_5–OH \rightarrow HO–C_6H_4–CH_2–C_6H_4–OH + H_2O$$

$$HO–C_6H_4–CH_2–C_6H_4–OH + CH_2=O \rightarrow \text{и т.д.}$$

Поликонденсация фенола с формальдегидом ведется при нагревании в присутствии катализатора (кислоты или основания) [9].

Благодаря активирующему действию гидроксигруппы, многие фенолы и их производные вступают в реакцию с азотистой кислотой, которая в присутствии сильной кислоты отщепляет воду и образует слабую электрофильную частицу – нитрозо-катион $^{+}N=O$. Первоначально продуктом реакции электрофильного замещения является *п*-нитрозофенол, который легко конденсируется с избытком фенола и образует N-(*п*-гидроксифенил)хинонимин красного цвета:

$$HO-C_6H_4 + HNO_2 \longrightarrow HO-C_6H_4-N{=}O + H_2O$$

п-нитрозофенол

$$HO-C_6H_4-N{=}O + C_6H_5-OH \longrightarrow O{=}C_6H_4{=}N-C_6H_4-OH + H_2O$$

N-(4-гидроксифенил)хинонимин

Последний дает с кислотами и щелочами соли, в которых молекула N-(4-гидроксифенил)хинонимина превращается, соответственно, в катион или анион. Эти ионы окрашивают раствор в синий или зеленый цвет.

Описанную цветную реакцию с азотистой кислотой (*нитрозо-реакция*) дают многие фенолы и их производные, имеющие атом водорода в орто- или пара-положении к гидроксильной группе.

Подобно ароматическим углеводородам фенол присоединяет водород по бензольному кольцу в присутствии металлических катализаторов при повышенном давлении и нагревании (*реакция гидрирования*). Эта реакция используется для получения циклогексанола (исходное сырье в производстве капролактама):

$$C_6H_5–OH + 3H_2 \rightarrow C_6H_{11}–OH$$

Подробнее о реакциях фенола см. [2, 5-9].

3.4.5. Качественные реакции

Реакции качественного определения различных гидроксильных соединений основаны на их отличительных химических свойствах, которые рассмотрены в предыдущих разделах.

Первичные и вторичные спирты можно определить, действуя хромовым ангидридом CrO_3 в водном растворе серной кислоты. Хромовый ангидрид с раствором H_2SO_4 образует двухромовую кислоту (оранжевая окраска):

$$\underset{\text{хромовый ангидрид}}{2CrO_3} + H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\text{двухромовая кислота}}{H_2Cr_2O_7}$$

Первичные и вторичные спирты окисляются двухромовой кислотой в течение нескольких секунд. При этом раствор мутнеет и из оранжевого становится голубовато-зеленым за счет восстановления ионов $Cr_2O_7^{2-}$ в ионы Cr^{3+}. С третичными спиртами, более устойчивыми к окислению, эта реакция не идет.

Первичные, вторичные и третичные спирты различают по взаимодействию с концентрированной соляной кислотой в присутствии безводного $ZnCl_2$ (проба Лукаса):

$$ROH + HCl\ (ZnCl_2) \rightarrow RCl + H_2O$$

Внешним признаком реакции служит расслоение реакционной смеси в случае образования хлороуглеводорода RCl, представляющего собой маслообразное нерастворимое вещество.

Третичный спирт:	мгновенная реакция; выделение тепла; немедленное расслоение.
Вторичный спирт:	реакция происходит не мгновенно, а в течение 5 мин; выделения тепла не наблюдается; расслоение происходит в течение 5 мин, но не более.
Первичный спирт:	реакция не происходит даже при стоянии в течение часа при комнатной температуре.

Эти различия объясняются уменьшением активности спиртов в реакциях замещения OH-группы в ряду: третичные > вторичные > первичные.

Многоатомные спирты с OH-группами у соседних атомов углерода определяют по цветной реакции со свежеосажденным гидроксидом меди (II) в присутствии щелочи. Образующееся комплексное соединение окрашивает раствор в ярко-синий цвет:

$$2\ \begin{matrix} R-CHOH \\ | \\ R-CHOH \end{matrix} + Cu(OH)_2 + 2NaOH \xrightarrow[-4H_2O]{} \left[\begin{matrix} R-CH-O & & O-CH-R \\ | & Cu & | \\ R-CH-O & & O-CH-R \end{matrix}\right]^{2-} 2Na^+$$

Следует иметь в виду, что $Cu(OH)_2$ в отсутствие щелочи и при нагревании действует как окислитель. Поэтому несоблюдение условий проведения качественной реакции может привести к ошибочному результату.

Фенолы при действии раствора *хлорида железа (III)* образуют комплексы, придающие раствору интенсивную окраску. Цвет растворов зависит от строения фенольного соединения. В реакции с $FeCl_3$ фенол дает красно-фиолетовую окраску, крезолы – голубую, двухатомные фенолы – зеленую. Одновременно хлорид железа действует на фенолы и как окислитель. Например, нафтолы, окисляясь, дают малорастворимые динафтолы, в которых соединены два нафталиновых ядра:

$$2\ C_{10}H_7OH + 2\ FeCl_3 \rightarrow HOC_{10}H_6C_{10}H_6OH + 2\ FeCl_2 + 2\ HCl$$

Для обнаружения фенола служит реакция с *бромной водой*, при которой образуется 2,4,6-трибромфенол – осадок белого цвета (см. 3.4.4). Эта реакция протекает количественно (почти на 100%) и позволяет обнаружить фенол даже при очень малых концентрациях (до 10^{-4} моль/л). Поэтому она

используется не только для качественного, но и для количественного определения фенола.

Многие фенолы и их производные, имеющие атом водорода в *орто*- или *пара*-положении к гидроксильной группе дают цветную реакцию с азотистой кислотой или нитритом натрия в кислой среде (*нитрозо-реакция*), образуя сначала *n*-нитрозофенол, а затем N-(*n*-гидроксифенил)хинонимин красного цвета, ионы которого в щелочной среде окрашивают раствор в синий или зеленый цвет (см. 3.4.4).

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа 4. Спирты, фенолы, простые эфиры

Опыт 1. Растворимость спиртов в воде и отношение к индикаторам

Задание: 1) изучить растворимость различных спиртов в воде, объяснить изменение растворимости на основании анализа свойств гидроксигруппы и углеводородного радикала, сделать вывод; 2) при помощи универсальной индикаторной бумаги определить pH растворов спиртов, по результатам опыта сделать вывод об их кислотности или основности.

Реактивы и оборудование: этиловый спирт, изопропиловый спирт, бутиловый спирт, изоамиловый спирт, глицерин, дист. вода, пипетка, 5 пробирок, универсальная индикаторная бумага.

Выполнение опыта

1. В пять пробирок поместить по 1 мл воды и прибавить по 0,5 мл каждого из спиртов.

2. На полоску индикаторной бумаги нанести по капле полученных растворов, отметить, происходит ли изменение окраски индикатора.

Опыт 2. Обнаружение присутствия воды в спирте

Задание: определить, присутствует ли вода в исследуемом спирте, привести уравнение реакции, на которой основано определение.

Реактивы и оборудование: этиловый спирт (ректификат), $CuSO_4$ (безводный), пипетка, пробирка, держатель, спиртовка.

Выполнение опыта: в сухую пробирку поместить немного порошка безводного сульфата меди (на кончике шпателя) и добавить 2 мл этилового спирта, смесь встрянуть и подогреть. По изменению окраски сульфата меди сделать вывод о наличии воды в спирте.

Опыт 3. Образование глицерата меди

Задание: 1) провести реакцию образования глицерата меди, написать уравнения реакций; 2) сделать вывод о кислотности многоатомных спиртов, сравнить ее с кислотностью одноатомных спиртов.

Реактивы и оборудование: глицерин, растворы $CuSO_4$ (0,2 н), NaOH (2 н), пипетка, пробирка.

Выполнение опыта: поместить в пробирку по 4 капли растворов сульфата меди и гидроксида натрия, перемешать, к выпавшему осадку добавить 2 капли глицерина и взболтать.

Опыт 4. Взаимодействие изоамилового спирта с серной кислотой

Задание: 1) провести реакцию изоамилового спирта с серной кислотой, отметить изменение растворимости в воде продукта реакции по сравнению с исходным спиртом; 2) написать уравнение реакции, сделать выводы.

Реактивы и оборудование: изоамиловый спирт, H_2SO_4 (конц.), дист. вода, пипетка, 2 пробирки.

Выполнение опыта: поместить в пробирку 4 капли серной кислоты и осторожно, при встряхивании и охлаждении, добавить 2 капли изоамилового спирта. Полученную однородную жидкость оставить на 2-3 мин, затем 3-4 капли продукта поместить в пробирку с 5-6 каплями холодной воды.

Опыт 5. Окисление этилового спирта хромовой смесью

Задание: провести окисление этилового спирта хромовой смесью, написать уравнение реакции, сделать выводы.

Реактивы и оборудование: этиловый спирт, растворы H_2SO_4 (2 н) и $K_2Cr_2O_7$ (0,5 н), пипетка, пробирка с держателем, спиртовка.

Выполнение опыта: в сухую пробирку поместить 2 капли этилового спирта, добавить 1 каплю серной кислоты и 2 капли дихромата калия. Оранжевый раствор *осторожно* нагревать на пламени спиртовки до начала изменения окраски на синевато-зеленую *(при перегреве может произойти выброс реакционной массы из-за резкого вскипания образующегося низкокипящего ацетальдегида)*. Обратить внимание на появление характерного запаха уксусного альдегида (запах прелых или моченых яблок).

Опыт 6. Образование диэтилового эфира

Задание: провести реакцию образования диэтилового эфира, написать все уравнения и механизмы реакций, сделать выводы.

Реактивы и оборудование: этиловый спирт, H_2SO_4 конц., мерный цилиндр, пипетка, пробирка, спиртовка.

Выполнение опыта

1. Смешать в пробирке 1 мл этилового спирта и 1 мл концентрированной серной кислоты (кислоту необходимо приливать к спирту небольшими порциями при взбалтывании). Сильно разогревшуюся смесь осторожно нагреть до начала кипения. При этом не обнаруживается ни образования горючих паров, ни появления запаха эфира.

2. Погасить спиртовку, в нагретую смесь очень осторожно прилить еще 5-10 капель этилового спирта.

Сразу же появляется запах диэтилового эфира.

Опыт 7. Обнаружение пероксидов в простых эфирах

Задание: 1) провести обнаружение пероксидов в диэтиловом эфире и ТГФ (тетрагидрофуране), сделать вывод об их наличии; 2) написать уравнения реакций образования пероксидов и реакций, лежащих в основе их обнаружения.

Реактивы и оборудование: диэтиловый эфир или ТГФ (чистый и неочищенный или долго хранившийся), растворы тиосульфата натрия (разб.), соли Мора $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (2%), роданида калия или аммония (1%), иодида калия, H_2SO_4 (2 н), мерный цилиндр, пипетка, 4 пробирки

Выполнение опыта

1. В две пробирки прилить по 1 мл раствора иодида калия, добавить по 2-3 капли серной кислоты. Если жидкость пожелтела, обесцветить ее добавлением 1-2 капель раствора тиосульфата натрия. Затем в одну пробирку прилить 1 мл чистого эфира, в другую – 1 мл неочищенного эфира, сильно встряхнуть и дать смесям отстояться. Через несколько минут сравнить окраску эфирного слоя в пробирках.

2. В две пробирки прилить по 1 мл соли Мора, добавить несколько капель раствора роданида калия или аммония (смесь должна быть бесцветной), в одну пробирку прилить 1 мл чистого эфира, в другую – 1 мл неочищенного эфира, сильно встряхнуть и дать смесям отстояться. Через несколько минут сравнить окраску водного слоя в пробирках.

Опыт 8. Растворимость и кислотный характер фенола и β-нафтола

Задание: 1) изучить растворимость фенола и β-нафтола в воде, объяснить изменение растворимости, сделать выводы; 2) при помощи универсальной индикаторной бумаги определить pH растворов фенола и β-нафтола, по результатам опыта сделать вывод об их кислотности или основности, сравнить с алифатическими спиртами; 3) написать уравнения реакции диссоциации и реакции со щелочью.

Реактивы и оборудование: фенол, β-нафтол, дист. вода, растворы $NaOH$, H_2SO_4, пипетка, 4 пробирки, держатель, универсальная индикаторная бумага.

Выполнение опыта

1. В одну пробирку поместить несколько кристалликов фенола, в другую – β-нафтола, в обе пробирки добавить по 5 капель воды, встряхнуть. Если вещество не растворяется полностью, нагреть смесь до кипения, затем охладить, отмечая изменения. По капле полученных растворов нанести на полоску универсальной индикаторной бумаги.

2. В одну пробирку поместить несколько кристалликов фенола, в другую – β-нафтола, в обе пробирки добавить по 5 капель воды, а затем разбавленный раствор NaOH до полного растворения. Полученные растворы подкислить разбавленной серной кислотой до появления осадка исходных веществ.

Опыт 9. Реакция фенола, гидрохинона, β-нафтола с хлоридом железа(III)

Задание: провести реакции фенолов и β-нафтола с хлоридом железа(III), отметить происходящие изменения, записать уравнения реакций.

Реактивы и оборудование: фенол, гидрохинон, β-нафтол, дист. вода, раствор $FeCl_3$, пипетка, 3 пробирки.

Выполнение опыта: в одну пробирку поместить 5-6 капель раствора фенола, в другую – столько же раствора гидрохинона, в третью – раствора β-нафтола. В каждую пробирку добавить 1 мл воды и 3-5 капель раствора хлорида железа(III).

Опыт 10. Взаимодействие фенола с бромной водой

Задание: 1) провести реакцию фенола с бромной водой, отметить происходящие изменения; 2) записать уравнение и механизм реакции; 3) сделать выводы.

Реактивы и оборудование: фенол, дист. вода, бромная вода, пипетка, пробирка.

Выполнение опыта: в пробирку налить 1 мл воды, растворить в ней небольшой кристаллик фенола. К полученному раствору прибавлять по каплям бромную воду до прекращения выпадения белого осадка.

Опыт 11. Нитрозо-реакция фенола

Задание: 1) провести реакцию нитрозирования фенола, отметить окраску раствора и изменение окраски в кислой и щелочной среде; 2) записать все уравнения и механизмы реакций; 3) сделать выводы.

Реактивы и оборудование: фенол, дист. вода, H_2SO_4 конц., растворы $NaNO_2$, NaOH, H_2SO_4, пипетка, 3 пробирки.

Выполнение опыта

1. В пробирку налить 1 мл концентрированной серной кислоты и добавить 2 капли раствора фенола (или маленький кристаллик). Полученный раствор охладить, добавить к нему каплю раствора нитрита натрия, встряхнуть. Отметить изменение окраски.

2. Окрашенную жидкость вылить в другую пробирку с 5 мл воды, 1 мл полученного раствора отобрать в чистую пробирку, добавить избыток разбавленного раствора щелочи, затем снова подкислить разбавленным раствором серной кислоты. Отметить изменения окраски.

4. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Альдегиды и кетоны – органические соединения, молекулы которых содержат карбонильную группу (оксогруппу) **>C=O**.

По наличию этой функциональной группы альдегиды и кетоны относят к **карбонильным** или **оксосоединениям**.

- *Альдегиды – органические соединения, в молекулах которых атом углерода карбонильной группы (карбонильный углерод) связан с атомом водорода.*

Общая формула: **R–CH=O** или

$$\begin{matrix} R \searrow \\ \quad C{=}O \\ H \nearrow \end{matrix} \qquad \text{(R = H, алкил, арил)}$$

Функциональная группа **–CH=O** называется альдегидной.

- *Кетоны – органические вещества, молекулы которых содержат карбонильную группу, соединенную с двумя углеводородными радикалами.*

Общие формулы: **$R_2C=O$, R–CO–R'** или

$$\begin{matrix} R \searrow \\ \quad C{=}O \\ R' \nearrow \end{matrix} \qquad \text{(R, R' = алкил, арил)}$$

4.1. Общая характеристика

Классификация. В зависимости от строения углеводородных радикалов карбонильные соединения подразделяют на *алифатические* (предельные и непредельные), *алициклические* и *ароматические*.

Кетоны, у которых карбонильная группа соединена с одинаковыми углеводородными радикалами, называются *симметричными*. Если углеводородные радикалы не одинаковые, такие кетоны называются *несимметричными*.

Номенклатура альдегидов. Систематические названия строят по названию соответствующего углеводорода с добавлением суффикса ***–аль,*** например, CH_3-CH=O – этаналь. Нумерацию цепи начинают от карбонильного атома углерода.

Тривиальные названия производят от тривиальных названий тех кислот, в которые альдегиды превращаются при окислении, например, уксусный альдегид.

Номенклатура кетонов. Названия кетонов несложного строения производят от названий радикалов (в алфавитном порядке) с добавлением суффикса ***-кетон*** (радикально-функциональная номенклатура). Для симметричных кетонов перед названием радикала употребляется приставка ***ди-***. Например:

$CH_3–CO–CH_3$ диметил**кетон** (ацетон)

$CH_3CH_2–CO–CH_3$ метилэтил**кетон**

В более общем случае систематическое название кетона строится по названию соответствующего углеводорода и суффикса ***-он***; нумерацию цепи начинают от конца, ближайшего к карбонильной группе (заместительная номенклатура ИЮПАК).

Примеры:

$CH_3–CO–CH_3$ пропан**он** (ацетон)

$CH_3CH_2CH_2–CO–CH_3$ пентан**он-**2

$CH_2=CH–CH_2–CO–CH_3$ пентен-4**-он-**2

Изомерия. Альдегиды и кетоны проявляют различные виды изомерии.

Структурная изомерия **альдегидов**:

– изомерия углеродного скелета, начиная с C_4
– межклассовая изомерия:
  а) с кетонами, начиная с C_3
  б) с циклическими оксидами (с C_2)
  в) с непредельными спиртами и простыми эфирами (с C_3)

Структурная изомерия **кетонов**:

– изомерия углеродного скелета (с C_5)
– изомерия положения карбонильной группы (с C_5)
– межклассовая изомерия (аналогично альдегидам).

Для карбонильных соединений возможна пространственная изомерия: *оптическая* (если углеводородный радикал содержит асимметрический углеродный атом, как, например, в глицериновом альдегиде $CHO\text{-}C^*H(OH)\text{-}CH_2OH$) и *цис-транс-изомерия* (например, в кротоновом альдегиде $CH_3\text{-}CH=CH\text{-}CHO$).

4.2. Строение карбонильной группы

Свойства альдегидов и кетонов определяются строением карбонильной группы **>C=O** и взаимным влиянием атомов в молекулах.

Атомы углерода и кислорода в карбонильной группе находятся в состоянии sp^2-гибридизации. Углерод своими sp^2-гибридными орбиталями образует три σ-связи (одна из них – связь С–О). Эти связи располагаются в

одной плоскости под углом около 120° друг к другу. Одна из трех sp^2-орбиталей кислорода участвует в σ-связи С–О, две другие содержат неподеленные электронные пары. π-Связь образована *p*-электронами атомов углерода и кислорода.

σ-связь

p-орбитали атомов С и О образуют полярную π-связь

124°, 117°, 0,120 нм

Связь С=О сильно полярна, ее дипольный момент (2,6-2,8 *D*) значительно выше, чем у связи С–О в спиртах (0,70 *D*). Электроны кратной связи С=О, в особенности более подвижные π-электроны, смещены к более электроотрицательному атому кислорода, что приводит к появлению на нем частичного отрицательного заряда. Карбонильный углерод приобретает частичный положительный заряд:

$$>\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}:$$

Поэтому углерод подвергается атаке нуклеофильными реагентами, а кислород – электрофильными, в том числе H^+.

Физические свойства. В молекулах альдегидов и кетонов отсутствуют атомы водорода, способные к образованию водородных связей. По этой причине их температуры кипения ниже, чем у соответствующих спиртов. Метаналь (формальдегид) – газ, альдегиды C_2-C_5 и кетоны C_3-C_4 – жидкости, высшие гомологи – твердые вещества. Простейшие карбонильные соединения имеют резкий, часто раздражающий, запах. Высшие альдегиды и кетоны, особенно непредельные и ароматические, отличаются приятным запахом.

Низшие гомологи растворимы в воде, благодаря образованию водородных связей между атомами водорода молекул воды и карбонильными атомами кислорода.

$$H-\overset{\delta-}{O}-\overset{\delta+}{H}\cdots:\overset{\delta-}{O}=C<$$

С увеличением углеводородного радикала растворимость в воде падает.

4.3. Химические свойства альдегидов и кетонов

Для карбонильных соединений характерны реакции различных типов:

– реакции, по карбонильной группе;
– реакции, протекающие с участием α-водородного атома;
– полимеризация;
– восстановление;
– окисление.

Разнообразие химических свойств карбонильных соединений обусловлено наличием в их молекулах нескольких реакционных центров:

Взаимодействие с нуклеофилом Nu: (*электрофильный центр*)

Отщепление H^+ (*СН-кислотный центр*)

Присоединение H^+ (*основный центр*)

α, δ+, δ−, δ+

Большинство реакций альдегидов и кетонов протекает по механизму *нуклеофильного присоединения* по связи С=О (участвует электрофильный центр – карбонильный атом углерода). Реакционная способность в таких реакциях уменьшается от альдегидов к кетонам:

$H_2C{=}O$ > $R(H)C{=}O$ > $R_2C{=}O$

формальдегид альдегиды кетоны

Это объясняется, главным образом, двумя факторами:

• углеводородные радикалы у группы >С=О создают пространственные препятствия присоединению к карбонильному атому углерода новых атомов или атомных групп;

• углеводородные радикалы за счет +*I*-эффекта уменьшают полярность связи С=О и положительный заряд на карбонильном атоме углерода, что затрудняет присоединение нуклеофильного реагента.

Основный центр (карбонильный атом кислорода) играет важную роль в кислотном катализе реакций присоединения.

Кислотный центр (α-СН–звено) определяет возможность реакций замещения и конденсации в алкильном радикале, связанном с карбонильной группой.

4.3.1. Реакции присоединения по карбонильной группе

Присоединение большинства реагентов по двойной связи С=О происходит по механизму *нуклеофильного присоединения* (**Ad_N**).

Присоединение циановодородной (синильной) кислоты HCN

$$R{-}\overset{\delta+}{C}(H){=}\overset{\delta-}{O}: + \overset{\delta+}{H}{-}\overset{\delta-}{CN} \longrightarrow R{-}C(H)(CN){-}OH$$

альдегид — *α-гидроксинитрил* (*циангидрин*)

Реакция катализируется только основаниями, которые позволяют получить активный нуклеофил CN^- из слабой кислоты HCN. В качестве оснований в этой реакции используют NaOH, K_2CO_3, третичные амины, но чаще всего реакцию проводят с использованием водного раствора цианида натрия или калия.

Механизм реакции (Ad_N):

Стадия 1 – образование цианид-иона:

$$HCN + \overline{O}H \rightleftharpoons :\overline{C}N + H_2O$$

Стадия 2 – медленное присоединение цианид-иона к карбонильной группе:

$$H_3C{-}C({=}O){-}CH_3 + :\overline{C}N \rightleftharpoons H_3C{-}C(O^-)(CN){-}CH_3$$

Стадия 3 – быстрое присоединение протона к алкоксид-иону:

$$H_3C{-}C(O^-)(CN){-}CH_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3C{-}C(OH)(CN){-}CH_3 + \overline{O}H$$

ацетоциангидрин

Реакция обратима на всех стадиях, так как в щелочной среде образовавшийся циангидрин расщепляется.

Эта реакция используется для удлинения углеродной цепи, а также для получения α-гидроксикислот R-CH(OH)COOH:

$$R\text{-}CH(OH)CN + H_2O \rightarrow R\text{-}CH(OH)COOH + NH_3$$

Циангидрины встречаются в природе, например, содержатся в косточках сливы, вишни, персика и в миндале. Циангидрины приводят к тяжелому отравлению в результате освобождения синильной кислоты внутри организма.

Присоединение гидросульфитов

$$R-\overset{\delta+}{\underset{H}{C}}=\overset{\delta-}{O}: \; + \; :\overset{O}{\underset{OH}{\overset{\|}{S}}}-\bar{O}\overset{+}{Na} \longrightarrow R-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\overset{O}{\underset{O}{S}}-\bar{O}\overset{+}{Na}\downarrow$$

гидросульфит натрия — *гидросульфитное производное альдегида*

Данная реакция служит для выделения альдегидов и низших гомологов ряда кетонов из смесей с другими веществами. Образующиеся гидросульфитные производные карбонильных соединений гидролизуются водой в кислой или щелочной среде с выделением исходного альдегида или кетона.

Присоединение спиртов

Реакция между альдегидами и спиртами с образованием *полуацеталей* также происходит как *нуклеофильное присоединение*(Ad_N).

$$R-\overset{\delta+}{\underset{H}{C}}=\overset{\delta-}{O} \; + \; R'\ddot{O}-H \; \overset{H^+}{\rightleftharpoons} \; R-\underset{H}{\overset{OR'}{C}}-OH$$

альдегид — *полуацеталь*

полуацетальный гидроксил

Реакция катализируется кислотами или основаниями. В роли нуклеофила выступает молекула спирта с неподеленной парой электронов на атоме кислорода.

- *Полуацетали* – соединения, в которых атом углерода связан с гидроксильной -OH и алкоксильной (-OR) группами: R-CH(OR)OH.

Кислотный катализ

Роль кислоты как катализатора состоит в превращении нейтрального карбонильного соединения в более активную частицу – *карбокатион*. При этом частичный положительный заряд на карбонильном атоме углерода преобразуется в полный заряд и атака этого атома даже слабым нуклеофилом осуществляется значительно легче.

$$1.\; R-\underset{H}{C}=O \; \overset{H^+}{\rightleftharpoons} \; \left[R-\underset{H}{C}=\overset{+}{O}H \longleftrightarrow R-\underset{H}{\overset{+}{C}}-OH \right] \equiv R-\underset{H}{\overset{\delta+}{C}}\overset{\delta+}{=}OH$$

$$2.\ R-\overset{+}{C}H(OH) \xrightleftharpoons{R'OH} R-CH(OH)-\overset{+}{O}(H)R' \rightleftharpoons R-CH(OH)(OR') + H^+$$

На первой стадии происходит протонирование атома кислорода карбонильной группы, на второй стадии образовавшийся карбокатион присоединяет молекулу спирта, реакция завершается депротонированием аддукта.

Основный катализ

Основания, напротив, активизируют не карбонильное соединение, а нуклеофильный реагент, превращая его в анион. Анион RO^-, являясь сильным нуклеофилом, легко взаимодействует с карбонильным углеродом, несущим частичный положительный заряд (δ+).

$$1.\ R'\ddot{O}H + B^{-}: \rightleftharpoons R'\ddot{O}:^{-} + BH$$

$$2.\ R-CH=\ddot{O}: \xrightleftharpoons{R'\ddot{O}:^{-}} R-CH(:\ddot{O}:^{-})(OR')$$

$$3.\ R-CH(:\ddot{O}:^{-})(OR') + BH \rightleftharpoons R-CH(:\ddot{O}H)(OR') + B^{-}:$$

На первой стадии происходит образование алкоксид-иона, который на второй стадии присоединяется к атому углерода карбонильной группы. На третьей стадии к образующемуся на второй стадии алкоксид-иону присоединяется протон.

Взаимодействие полуацеталя с еще одной молекулой спирта (катализатор – кислота) приводит к *замещению* полуацетального гидроксила на алкоксильную группу -OR' и образованию *ацеталя*:

$$R-CH(OR')-OH + R'O-H \xrightleftharpoons{H^+} R-CH(OR')-OR' + H_2O$$

полуацеталь — *ацеталь*

- *Ацетали* – соединения, в которых атом углерода связан с двумя алкоксильными группами -OR: $R\text{-}CH(OR)_2$.

Образование ацеталей из полуацеталей происходит только в условиях кислотного катализа по механизму *нуклеофильного замещения* и подобно

реакции получения простых эфиров при межмолекулярной дегидратации спиртов:

$$R-\overset{\ddot{O}H}{\underset{OR'}{C}}-H + H^+ \rightleftharpoons R-\overset{\overset{+}{\ddot{O}}H_2}{\underset{OR'}{C}}-H \rightleftharpoons R-\overset{+}{\underset{OR'}{C}}-H + H_2O$$

$$R-\overset{+}{\underset{OR'}{C}}-H \xrightleftharpoons{R'\ddot{O}H} R-\overset{OR'}{\underset{\overset{+}{O}(R')H}{C}}-H \rightleftharpoons R-\overset{OR'}{\underset{OR'}{C}}-H + H^+$$

Реакции присоединения спиртов с образованием ацеталей являются обратимыми. Они относятся к кислотно-катализируемым реакциям. Ацетали устойчивы к действию оснований.

Реакции карбонильных соединений со спиртами играют важную роль в химии углеводов.

Присоединение реактива Гриньяра (R-MgX)

Связь C-Mg сильно полярна, ее электроны смещены к более электроотрицательному атому углерода (электроотрицательность магния 1,2). Поэтому при разрыве связи R-Mg образуется карбанион R^- (нуклеофил).

- Присоединение алкилмагнийгалогенидов R-MgHal к формальдегиду $H_2C{=}O$ приводит к образованию *первичных спиртов*:

$$\underset{\delta+\;\;\delta-}{H-\underset{H}{C}{=}O} + \underset{\delta-\;\;\delta+}{H_3C-MgBr} \longrightarrow H-\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}-O-MgBr \xrightarrow[-Mg(OH)Br]{H_2O} H-\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}-OH$$

метилмагний-бромид — *алкоголят* — *первичный спирт*

- Из других альдегидов получаются *вторичные спирты*:

$$\underset{\delta+\;\;\delta-}{R-\underset{H}{C}{=}O} + \underset{\delta-\;\;\delta+}{R'-MgCl} \longrightarrow R-\overset{R'}{\underset{H}{C}}-O-MgCl \xrightarrow[-Mg(OH)Cl]{H_2O} R-\overset{R'}{\underset{H}{C}}-OH$$

алкилмагний-хлорид — *вторичный спирт*

- В реакции с кетонами образуются *третичные спирты*:

$$\underset{\delta+\;\;\delta-}{R-\underset{R}{C}{=}O} + \underset{\delta-\;\;\delta+}{R'-MgBr} \longrightarrow R-\overset{R'}{\underset{R}{C}}-O-MgBr \xrightarrow[-Mg(OH)Br]{H_2O} R-\overset{R'}{\underset{R}{C}}-OH$$

алкилмагний-бромид — *третичный спирт*

Реакции с аммиаком и его производными

Большинство реакций карбонильной группы с N-нуклеофилами протекает по механизму *присоединения – отщепления*. К N-нуклеофилам относят аммиак и его производные Z-NH_2, где Z = H, Alk, Ar, OH, NH_2, NHC_6H_5, $NHCONH_2$, $NHCSNH_2$

На первой стадии происходит медленное присоединение N-нуклеофила по карбонильной группе, на второй стадии – быстрый перенос протона с атома азота на атом кислорода, на третьей стадии отщепляется молекула воды (1,2-отщепление):

$$1.\quad >C^{\delta+}{=}O^{\delta-} + H_2\ddot{N}{-}Z \rightleftharpoons {-}C(O^-)(){-}N^+(H)(H){-}Z$$

$$2.\quad {-}C(O^-){-}N^+(H)(H){-}Z \rightleftharpoons {-}C(OH){-}\ddot{N}(H){-}Z$$

$$3.\quad {-}C(OH){-}\ddot{N}(H){-}Z \rightleftharpoons >C{=}N{-}Z + H_2O$$

Продукты реакции карбонильных соединений с аммиаком и аминами называются *иминами* или *основаниями Шиффа*. Имины типа >C=NH называются *незамещенными иминами*, имины типа >C=NR – *замещенными иминами*.

Многие другие производные аммиака также дают с альдегидами и кетонами аналогичные продукты конденсации. К таким производным относятся *гидроксиламин* (NH_2OH), *гидразин* (NH_2-NH_2), *фенилгидразин* (NH_2-NHC_6H_5) и *семикарбазид* (NH_2-NHC(O)NH_2). Продукты их конденсации с карбонильными соединениями называются соответственно *оксимами*, *гидразонами*, *фенилгидразонами* и *семикарбазонами*:

$R_2C{=}O \xrightarrow[\text{гидроксиламин}]{NH_2OH} R_2C{=}N{-}OH$ *оксим*

$R_2C{=}O \xrightarrow[\text{гидразин}]{NH_2NH_2} R_2C{=}N{-}NH_2$ *гидразон* $\xrightarrow{R_2C{=}O} R_2C{=}N{-}N{=}CR_2$ *азин*

$R_2C{=}O \xrightarrow[\text{фенилгидразин}]{NH_2NHC_6H_5} R_2C{=}N{-}NH{-}C_6H_5$ *фенилгидразон*

$R_2C{=}O \xrightarrow[\text{семикарбазид}]{NH_2NHCONH_2} R_2C{=}N{-}NH{-}C(O){-}NH_2$ *семикарбазон*

Конденсацию карбонильных соединений с этими реагентами часто проводят в присутствии кислотного катализатора. Реакции с сильными нуклеофилами протекают без катализатора, слабые нуклеофилы реагируют только в присутствии катализатора. Образующиеся производные используют для идентификации карбонильных соединений, а сами реакции – как качественные на карбонильную группу.

4.3.2. Реакции с участием α-водородного атома

Альдегиды и кетоны, имеющие α-СН-звено в алкильном радикале, связанном с карбонильной группой, проявляют СН-кислотность и легко вступают в реакции замещения α-водородного атома. Повышенная подвижность атома водорода в α-положении по отношению к карбонильной группе, вызвана сильным –*I*-эффектом последней:

$$H_3C-\overset{H\downarrow\;\alpha}{\underset{H\uparrow}{C}}\rightarrow C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$$

Электронная плотность связи С–Н смещена к α-углеродному атому, что облегчает замещение атома водорода. Подвижностью атома водорода в α-положении объясняется и явление *кето-енольной таутомерии* альдегидов и кетонов:

$$H_3C-\overset{H\downarrow}{\underset{H\uparrow}{C}}\rightarrow C\begin{matrix}\nearrow \ddot{O}:^{\delta-}\\ \searrow H\end{matrix} \rightleftarrows H_3C-\underset{H}{C}=C\begin{matrix}\nearrow OH\\ \searrow H\end{matrix}$$

кето-форма *енольная форма*

Кето-енольная таутомерия обуславливает некоторые реакции альдегидов и кетонов, которые будут рассмотрены ниже.

Альдольно-кротоновая конденсация

Под действием каталитических количеств кислоты или основания альдегиды превращаются в β-гидроксиальдегиды (*альдоли*):

$$H_3C-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + H-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} \xrightarrow{H^+ \text{ или } \overline{O}H} CH_3-\overset{OH}{CH}-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$$

ацетальдегид *ацетальдоль*

Альдольно-кротоновая конденсация, катализируемая основаниями, начинается с образования *енолят-иона* альдегида (стадия 1). Поскольку енолят-ион является нуклеофилом, то он атакует карбонильную группу

другой молекулы альдегида. В результате образуется *алкоксид-ион* (стадия 2). Далее происходит протонирование алкоксид-иона водой, при этом образуется конечный продукт – *альдоль* и регенерируется катализатор (OH^-) (стадия 3). Это происходит потому, что алкоксид-ион является более сильным основанием, чем гидроксид-ион.

$$1.\ HO^- + H{-}CH_2{-}CH{=}O \underset{+H_2O}{\overset{-H_2O}{\rightleftarrows}} H_2\bar{C}{-}CH{=}O \longleftrightarrow H_2C{=}CH{-}O^-$$

енолят-анион

$$2.\ H_3C{-}CH{=}O + \bar{C}H_2{-}CH{=}O \rightleftarrows CH_3{-}CH(O^-){-}CH_2{-}CH{=}O$$

карбонильная компонента, *метиленовая компонента*, *алкоксид-анион*

$$3.\ CH_3{-}CH(O^-){-}CH_2{-}CH{=}O \overset{H_2O}{\rightleftarrows} CH_3{-}CH(OH){-}CH_2{-}CH{=}O + \bar{O}H$$

алкоксид-анион, *альдоль*

При нагревании в присутствии основания альдоли легко отщепляют воду, образуя α,β-ненасыщенные альдегиды. Дегидратация протекает легко благодаря кислому характеру атома водорода у α-углеродного атома и вследствие того, что образующийся продукт содержит сопряженную систему двойных связей:

$$CH_3{-}CH(OH){-}CH_2{-}CH{=}O \xrightarrow[-H_2O]{t\,°C} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}O$$

3-гидроксибутаналь (альдоль) *2-бутеналь (кротоновый альдегид)*

Этот тип конденсации получил название *кротоновой*.

Альдольно-кротоновая конденсация, катализируемая кислотами. Механизм реакции включает две основных стадии: превращение кетоформы альдегида в енольную форму (стадия 1) и атака образовавшимся енолом карбонильной группы альдегида (стадия 2).

$$1.\ H{-}CH_2{-}CH{=}O \overset{H^+}{\rightleftarrows} H{-}CH_2{-}CH{=}\overset{+}{O}H \ (+\,H_2\ddot{O}) \rightleftarrows H_2C{=}CH{-}OH$$

енол

$$2.\ CH_3{-}CH{=}\ddot{O}: \xrightleftharpoons{H^+} CH_3{-}CH{=}\overset{+}{O}H \quad H_2C{=}CH{-}O{-}H \quad H{-}\ddot{O}{-}H \rightleftharpoons CH_3{-}CH(\ddot{O}H){-}CH_2{-}CH{=}O + H_3O^+$$

альдоль

Альдоль под действием разбавленной кислоты отщепляет воду даже при комнатной температуре, поэтому конденсацию, катализируемую кислотой, практически невозможно остановить на стадии β-гидроксиальдегида:

$$CH_3{-}CH(OH){-}CH_2{-}CH{=}O \xrightleftharpoons{H_3O^+} CH_3{-}CH(\overset{+}{O}H_2){-}CH_2{-}CH{=}O \xrightarrow[-\,H_2O]{} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}O$$

Кетоны вступают в альдольную конденсацию значительно труднее, чем альдегиды. Однако, при катализе кислотами образующийся в небольших количествах 4-гидрокси-4-метилпентанон-2 (продукт альдольной конденсации) будет быстро дегидратироваться в 4-метилпентен-2-он-3 (*мезитилоксид*):

$$2\ CH_3{-}C(=O){-}CH_3 \xrightleftharpoons{H^+} CH_3{-}C(OH)(CH_3){-}CH_2{-}C(=O){-}CH_3 \xrightarrow[-\,H_2O]{H^+} (H_3C)_2C{=}CH{-}C(=O){-}CH_3$$

4-гидрокси-4-метилпентанон-2 *4-метилпентен-3-он-2 (мезитилоксид)*

Галогенирование альдегидов и кетонов

Реакция галогенирования протекает с участием α-СН-звена. С галогеном реагирует не само карбонильное соединение, а его енольная форма:

$$>C(H){-}C(=O){-} \underset{\text{быстро}}{\overset{\text{медленно}}{\rightleftharpoons}} >C{=}C(OH){-} \xrightarrow[\text{быстро}]{X_2} >C(X){-}C(X)(O{-}H){-} \xrightarrow[-\,HX]{} >C(X){-}C(=O){-}$$

енол *галогенгидрин*

При присоединении галогена к енолу образуется неустойчивый галогенгидрин. От него отщепляется галогеноводород, и образуется α-галогенозамещенное карбонильное соединение. Реакция катализируется щелочью. Если в молекуле альдегида или кетона с карбонильной группой связана метильная группа (метилкетоны и ацетальдегид), то при избытке галогена в ней замещаются все атомы водорода:

$$CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R \xrightarrow[-HX]{1)\ OH^-\ 2)\ X_2} H_2CX{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R \longrightarrow X_3C{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R$$

Тригалогенметильная группа -CX_3 является сильнейшим акцептором электронов. Поэтому карбонильная активность полученного альдегида или кетона становится высокой, и гидроксид-анион, служивший катализатором в этой реакции, проявляет уже нуклеофильные свойства и атакует карбонильный атом углерода. От полученного аддукта сравнительно легко отщепляется тригалогенметил-анион, который стабилизируется присоединением протона и образует тригалогенметан:

$$X_3C{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R \overset{OH^-}{\rightleftharpoons} \left[X_3C{-}\underset{O^-}{\overset{OH}{C}}{-}R \longrightarrow \bar{C}X_3 + HO{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R \right] \longrightarrow CHX_3 + {}^-O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R$$

Такая реакция носит название *галоформной*. При использовании иода в результате галоформной реакции образуется иодоформ – кристаллическое вещество желтого цвета, которое легко идентифицировать. Это позволяет использовать галоформную (*иодоформную*) реакцию для обнаружения метилкарбонильных соединений.

Образование иодоформа из ацетона протекает очень быстро при комнатной температуре. Вследствие ничтожной растворимости иодоформа в воде эта реакция очень чувствительна и позволяет обнаружить метилкетоны даже в малых концентрациях (например, ацетон при содержании в воде 0,04%). Формальдегид не содержит в молекуле необходимой для образования иодоформа группировки атомов и в условиях опыта окисляется до муравьиной кислоты.

4.3.3. Полимеризация

Полимеризация – частный случай реакций присоединения – характерна в основном для альдегидов. Например, при стоянии 40% водного раствора формальдегида (*формалина*), в виде белого осадка образуется полимер формальдегида с невысокой молекулярной массой – *параформ*:

$$nH_2C{=}O + H_2O \rightarrow HOCH_2{-}(OCH_2)_{n-2}{-}OCH_2OH\ \ (n = 7, 8)$$

Образование полимеров можно рассматривать как результат нуклеофильной атаки атомом кислорода одной молекулы альдегида карбонильного атома углерода другой молекулы.

$$nH_2C{=}O \rightarrow \left[H_2C{=}\ddot{\underset{..}{O}}\ \ H_2C{=}\ddot{\underset{..}{O}}\ \ H_2C{=}\ddot{\underset{..}{O}} \right] \rightarrow ...{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}O{-}...$$

Полимеры альдегидов довольно неустойчивы: в кислой среде они гидролизуются с образованием исходных продуктов.

При взаимодействии молекул альдегидов возможно также образование циклических соединений. Например, тримеризация формальдегида приводит к образованию *триоксана* (триоксиметилена):

$$3\,CH_2{=}O \longrightarrow (CH_2O)_3$$

триоксан

Из триоксана получают полиформальдегид [-CH_2-O-]$_n$ (полиоксиметилен) с высокой молекулярной массой. Этот полимер обладает повышенной стабильностью и механической прочностью.

4.3.4. Восстановление

Присоединение водорода по карбонильной группе в присутствии Ni-катализатора приводит к восстановлению альдегидов до первичных спиртов, а кетонов – до вторичных:

$$R(H)C{=}O + H_2 \xrightarrow{t,\,Ni} R{-}CH_2{-}OH \qquad R_2C{=}O + H_2 \xrightarrow{t,\,Ni} R_2CH{-}OH$$

альдегид — *первичный спирт*; *кетон* — *вторичный спирт*

При этом степень окисления карбонильного атома углерода понижается в реакции с альдегидом от +1 до –1, а в реакции с кетоном – от +2 до 0.

4.3.5. Окисление

Альдегиды легко окисляются в соответствующие карбоновые кислоты под действием таких мягких окислителей, как оксид серебра и гидроксид меди (II):

а) реакция «серебряного зеркала» – окисление аммиачным раствором оксида серебра (*реакция Толленса*):

$$R{-}CH{=}O + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow RCOOH + 2Ag\downarrow + 4NH_3 + H_2O$$

б) окисление гидроксидом меди (II) с образованием красно-кирпичного осадка Cu_2O (*реакция Троммера*):

$$R{-}CH{=}O + 2Cu(OH)_2 \rightarrow RCOOH + Cu_2O\downarrow + 2H_2O$$

Эти реакции являются *качественными* на альдегидную группу.

Кроме альдегидов, в указанных условиях окисляется и муравьиная кислота, которая из-за особенностей строения обладает двойственной природой и проявляет свойства и карбоновых кислот, и альдегидов:

Альдегидная группа → H–C(=O)–O–H ← Карбоксильная группа

Например, при действии оксида серебра муравьиная кислота разлагается с выделением углекислого газа:

$$HCOOH + Ag_2O \rightarrow 2Ag\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

Аналогичным образом действуют и более сильные окислители.

Концентрированная серная кислота разрушает муравьиную кислоту до оксида углерода (II) и воды:

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4} CO + H_2O$$

Кетоны окисляются с трудом лишь при действии более сильных окислителей и повышенной температуре. При этом происходит разрыв С–С-связей (соседних с карбонилом) и образование смеси карбоновых кислот с более короткой углеродной цепью. Устойчивость кетонов к окислению позволяет отличить их от альдегидов по отсутствию реакции «серебряного зеркала» и реакции с $Cu(OH)_2$.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа 5. Альдегиды и кетоны

Опыт 1. Восстановление альдегидами соединений двухвалентной меди (реакция Троммера)

Задание: 1) провести реакцию Троммера, отметить происходящие изменения; 2) написать уравнение реакции, сделать выводы.

Реактивы и оборудование: формалин, растворы $CuSO_4$ (0,2 н) и $NaOH$ (2 н), мерный цилиндр, пипетка, пробирка с держателем, спиртовка.

Выполнение опыта: к 1 мл формалина добавить 0,5 мл разбавленного раствора щелочи и затем по каплям раствор сульфата меди до образования осадка. Полученную смесь нагреть до начала кипения.

Опыт 2. Восстановление альдегидами соединений серебра (реакция «серебряного зеркала», реакция Толленса)

Задание: 1) провести реакцию «серебряного зеркала», отметить происходящие изменения; 2) написать уравнение реакции, сделать выводы.

Реактивы и оборудование: формалин, растворы $AgNO_3$ (1%), NH_3 водн. (2%), $NaOH$ (2 н), HNO_3 (разб.), мерный цилиндр, пипетка, пробирка с держателем, водяная баня.

Выполнение опыта: к 1 мл раствора нитрата серебра прибавить по каплям раствор аммиака до растворения первоначально образующегося осадка оксида серебра, затем добавить 1 мл раствора формальдегида и 2-3 капли раствора щелочи. Если серебро не выделяется, подогреть пробирку несколько минут на водяной бане до 50-60°С. Чтобы получить осадок серебра в виде зеркального слоя на стенках пробирки, перед проведением опыта надо тщательно вымыть пробирку горячим раствором щелочи и затем ополоснуть дистиллированной водой.

По окончании работы с аммиачным раствором оксида серебра необходимо сразу же вымыть посуду, находившуюся в работе, а образовавшиеся осадки и налеты на ее стенках растворить разбавленной азотной кислотой.

Опыт 3. Получение оксима ацетона

Задание: 1) провести реакцию ацетона с гидроксиламином, описать вид образующегося осадка; 2) написать уравнение и механизм реакции, сделать выводы.

Реактивы и оборудование: ацетон, гидроксиламин солянокислый $NH_2OH \cdot HCl$ тв., Na_2CO_3 (безв., в порошке), H_2O дист., мерный цилиндр, шпатель, широкая пробирка.

Выполнение опыта: в широкую пробирку налить 7 мл воды, растворить в ней 1 г солянокислого гидроксиламина и 0,75 г безводной соды, при этом бурно выделяется диоксид углерода. Полученный раствор хорошо охладить и при встряхивании добавить к нему 0,75 мл ацетона, снова охладить смесь. Оксим ацетона имеет т. пл. 60°С, очень хорошо растворим в воде, спирте и эфире, при охлаждении растворимость уменьшается.

Опыт 4. Получение 2,4-динитрофенилгидразонов ацетона и формальдегида

Задание: 1) провести реакции ацетона и формальдегида с 2,4-динитрофенилгидразином, описать вид образующихся осадков; 2) написать уравнения и механизмы реакций, сделать выводы.

Реактивы и оборудование: раствор 2,4-динитрофенилгидразина (0,2 г растворить при нагревании в 50 мл 4 н HCl, довести объем до 100 мл и отфильтровать), ацетон, формалин, мерный цилиндр, пипетка, 2 пробирки.

Выполнение опыта: в две пробирки налить по 1 мл раствора 2,4-динитрофенилгидразина и добавить в одну пробирку 2-3 капли ацетона, во вторую – 2-3 капли формалина.

Опыт 5. Бромирование ацетона

Задание: 1) провести реакцию бромирования ацетона, отметить свойства образующегося продукта; 2) составить уравнение реакции, привести механизм, сделать выводы.

Реактивы и оборудование: ацетон, раствор брома в CCl_4, раствор щелочи, универсальная индикаторная бумага, пипетка, пробирка с держателем, спиртовка, фильтровальная бумага.

Выполнение опыта

1. В сухую пробирку поместить 0,5 мл раствора брома в CCl_4 и добавить каплю ацетона, осторожно подогреть, выделяющиеся пары испытать влажной индикаторной бумагой.

2. Полученной бесцветной жидкостью смочить полоску фильтровальной бумаги и дать растворителю испариться. Обнаруживается резкий характерный запах образовавшегося бромацетона и его слезоточивое действие.

3. Остатки бромацетона в пробирке залить раствором щелочи и только после этого вылить в стакан для слива и вымыть посуду.

Опыт 6. Образование иодоформа

Задание: 1) провести иодоформную реакцию с участием ацетона и формальдегида, отметить, какое из веществ образует иодоформ; 2) составить уравнение реакции, привести механизм, сделать выводы.

Реактивы и оборудование: ацетон, формалин, растворы I_2 (водн.) и NaOH (10%), H_2O дист., пипетка, мерный цилиндр, 2 пробирки.

Выполнение опыта: в две пробирки поместить по 1 мл воды и прибавить в одну 3-4 капли ацетона, в другую – такое же количество формалина, затем добавить по 1 мл раствора иода и несколько капель раствора щелочи до исчезновения окраски. Отметить, в какой из пробирок образуется желтый осадок.

5. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

- *Карбоновые кислоты – органические соединения, молекулы которых содержат одну или несколько карбоксильных групп* –COOH*, связанных с углеводородным радикалом.*

Карбоксильная группа состоит из двух функциональных групп: карбонильной **>C=O** и гидроксильной **–OH**, связанных друг с другом:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix}$$

5.1. Общая характеристика

Классификация. Карбоновые кислоты классифицируют по двум структурным признакам.

1. По числу карбоксильных групп кислоты подразделяются на:

– *одноосновные* или *монокарбоновые* **R-COOH,** например, муравьиная кислота H-COOH, уксусная кислота CH_3-COOH;

– *многоосновные* (дикарбоновые **$R(COOH)_2$**, трикарбоновые **$R(COOH)_3$** и т.д.), например щавелевая кислота HOOC-COOH, малоновая кислота HOOC-CH_2-COOH.

2. По характеру углеводородного радикала различают кислоты:

– *предельные* (например, $CH_3CH_2CH_2$-COOH – бутановая кислота);

– *непредельные* (CH_2=CH-COOH – акриловая кислота);

– *ароматические* (C_6H_5-COOH – бензойная кислота).

Номенклатура. Систематические названия алифатических кислот составляют из названия главной углеродной цепи молекулы, суффикса ***-овая*** и слова ***кислота***.

Для многоосновных кислот используются суффиксы ***-диовая, -триовая*** и т.д. (например, HOOC-CH_2-COOH – *пропан**диовая** кислота*). Если атом углерода карбоксильной группы не входит в состав родоначальной структуры (например, цикла), название кислоты строят из названия этой структуры, суффикса ***карбоновая*** и слова ***кислота*** (C_6H_5-COOH – *бензол**карбоновая** кислота*). Часто применяются также тривиальные названия кислот. Например, муравьиная (метановая) кислота, уксусная (этановая) кислота, бензойная (бензолкарбоновая) кислота и т.д.

Изомерия монокарбоновых кислот

Структурная изомерия:

– изомерия скелета в углеводородном радикале, начиная с C_4 (бутановая кислота $CH_3CH_2CH_2COOH$ и 2-метилпропановая кислота $(CH_3)_2CHCOOH$);

– межклассовая изомерия, начиная с C_2. Например, уксусной кислоте CH_3COOH (молекулярная формула $C_2H_4O_2$) соответствуют три изомерных соединения различных классов: метилформиат (сложный эфир), гидроксиэтаналь и гидроксиэтиленоксид.

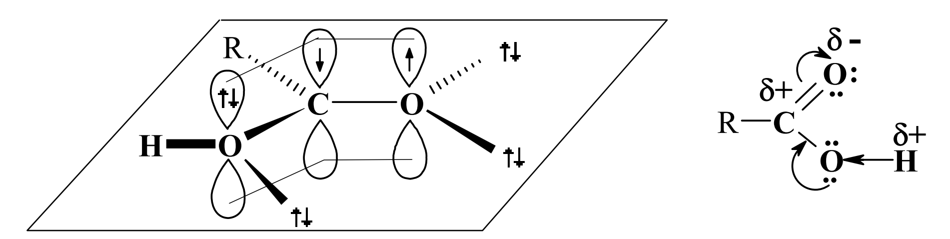
Пространственная изомерия. Для непредельных карбоновых кислот возможна *цис-транс*-изомерия. Например:

H(C)=C(H), H_3C / COOH	H_3C(C)=C(H), H / COOH
цис-бутен-2-овая кислота	*транс*-бутен-2-овая кислота

Оптическая изомерия проявляется кислотами, в молекулах которых углеводородный радикал содержит асимметрический атом углерода (C^*), например, 2-метилбутановая кислота $C_2H_5C^*H(CH_3)COOH$.

5.2. Строение карбоксильной группы

Карбоксильная группа **-COOH** сочетает в себе две функциональные группы – карбонил **>C=O** и гидроксил **-OH**, взаимно влияющие друг на друга. Это влияние передается по системе сопряжения $O(sp^2)–C(sp^2)–O(sp^2)$:



Электронное строение группы –COOH придает карбоновым кислотам ряд характерных свойств.

1. Смещение электронной плотности к карбонильному атому кислорода вызывает дополнительную (по сравнению со спиртами и фенолами) поляризацию связи O–H. Поэтому карбоновые кислоты значительно превосходят по кислотности спирты и фенолы. В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют на ионы:

$$R{-}COOH \rightleftharpoons RCOO^- + H^+$$

Степень диссоциации зависит от устойчивости анионов $RCOO^-$ (*карбоксилат-ионов*). Эти анионы стабильнее (и легче образуются), чем соответствующие спиртам и фенолам анионы RO^- и ArO^-. Причина большей устойчивости карбоксилат-ионов – равномерное распределение (делокализация) отрицательного заряда между двумя атомами кислорода:

$$R-C(=O)-O^- \longleftrightarrow R-C(-O^-)=O \quad \text{или} \quad R-C(O^{-1/2})(O^{-1/2})$$

2. Пониженная электронная плотность (δ+) на атоме углерода в карбоксильной группе определяет возможность реакций нуклеофильного замещения группы -OH с образованием функциональных производных карбоновых кислот R-CO-X (X = OR, NH_2, OCOR, Cl, Br и т.п.).

3. Атомы водорода и кислорода в карбоксильной группе способны к образованию межмолекулярных водородных связей, приводящих к ассоциации молекул кислоты:

Линейный ассоциат *Димерный ассоциат*

Поэтому карбоновые кислоты имеют высокие температуры кипения и плавления (простейший представитель – муравьиная кислота H-COOH – жидкость с т. кип. 101 °C).

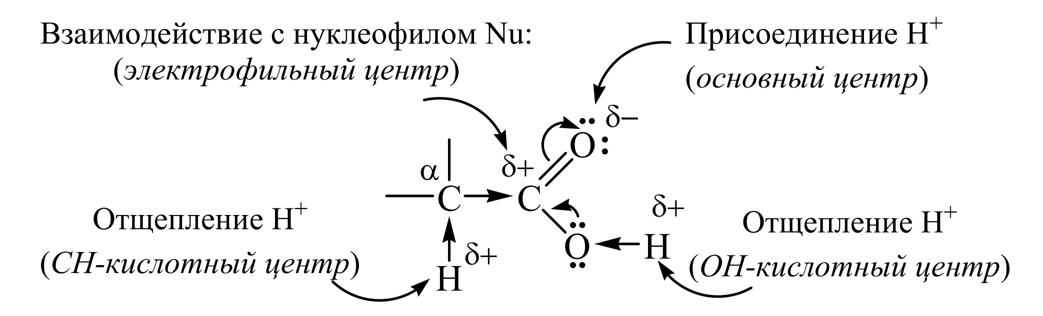
Растворимость органических кислот в воде обусловлена образованием межмолекулярных водородных связей с растворителем:

$$H-O(H):\cdots H-O-C(R)=O:\cdots H-O(H):\cdots$$

Низшие гомологи C_1-C_3 смешиваются с водой в любых соотношениях. С увеличением углеводородного радикала растворимость кислот в воде уменьшается.

5.3. Химические свойства карбоновых кислот

В молекулах карбоновых кислот можно выделить ряд реакционных центров, определяющих возможные реакции с их участием.



Кислотные свойства кабоновых кислот проявляются в реакциях с основаниями за счет *ОН-кислотного центра.*

С участием *электрофильного центра* (атома углерода карбоксильной группы) происходят реакции нуклеофильного замещения в карбоновых кислотах и их функциональных производных.

Основный центр – оксогруппа со своей электронной парой – протонируется на стадии катализа в реакциях нуклеофильного замещения.

СН-кислотный центр определяет возможность замещения атома водорода в алкильном радикале и реакции конденсации.

5.3.1. Функциональные производные карбоновых кислот

Карбоновые кислоты проявляют высокую реакционную способность. Они вступают в реакции с различными веществами и образуют разнообразные соединения, среди которых большое значение имеют **функциональные производные** – соединения, полученные в результате реакций по карбоксильной группе.

Наиболее важные производные карбоновых кислот

$R-C(=O)-O^{-}\ Me^{+}$ (металл)	$R-C(=O)-O-R'$	$R-C(=O)-Hal$ (галоген)
Соли	**Сложные эфиры**	**Галогенангидриды**
$R-C(=O)-O-C(=O)-R$	$R-C(=O)-NH_2$	$R-C\equiv N$
Ангидриды	**Амиды**	**Нитрилы**

Соли карбоновых кислот – продукты замещения атома водорода в карбоксильной группе на металл. Образование солей происходит при действии на карбоновые кислоты:

а) активных металлов и аммиака

$$2RCOOH + Mg \rightarrow (RCOO^{-})_2Mg^{2+} + H_2$$

$$RCOOH + NH_3 \rightarrow RCOO^{-}NH_4^{+}$$

б) основных оксидов

$$2RCOOH + CaO \rightarrow (RCOO^-)_2Ca^{2+} + H_2O$$

в) гидроксидов металлов

$$RCOOH + NaOH \rightarrow RCOO^-Na^+ + H_2O$$

г) солей слабых кислот

$$RCOOH + NaHCO_3 \rightarrow RCOO^-Na^+ + H_2O + CO_2$$

Более сильные кислоты способны вытеснять карбоновые кислоты из их солей:

$$CH_3COONa + HCl \rightarrow CH_3COOH + NaCl$$

Соли карбоновых кислот используют для получения алканов (см. 1.1.5), альдегидов и кетонов [2].

Ангидриды кислот (R-CO)$_2$O образуются при нагревании кислот с водоотнимающими реагентами:

$$R-C(=O)-OH + HO-C(=O)-R \xrightarrow{t,\ P_2O_5} R-C(=O)-O-C(=O)-R + H_2O$$

или при взаимодействии соли и хлорангидрида:

$$R-C(=O)-Cl + Na^+\,{}^-O-C(=O)-R' \longrightarrow R-C(=O)-O-C(=O)-R' + NaCl$$

Хлорангидриды (ацилхлориды) R-CO-Cl можно получить из карбоновых кислот действием на них хлоридами фосфора (III) или (V) или хлорангидридами неорганических кислот:

$$R\text{-}CO\text{-}OH + PCl_5 \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}Cl + POCl_3 + HCl\uparrow$$

$$R\text{-}CO\text{-}OH + SOCl_2 \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}Cl + SO_2\uparrow + HCl\uparrow$$

Галогенангидриды и ангидриды – наиболее реакционноспособные функциональные производные карбоновых кислот. Реакции с их участием практически необратимы. Поэтому эти соединения, в особенности хлорангидриды, широко применяются для получения других производных (сложных эфиров спиртов и фенолов, амидов и т.п.).

Ангидриды и хлорангидриды карбоновых кислот R-CO-X (X = OCOR, Hal) легко гидролизуются в кислой (или щелочной) среде с образованием исходной кислоты (или ее соли).

$$R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-X + H-O-H \longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow{H^+} R\text{-}COOH + HX \\ \xrightarrow{HO^-} R\text{-}COO^- + HX \end{cases}$$

Сложные эфиры R–COOR' – производные карбоновых кислот, в которых гидроксильная группа OH карбоксила замещена на группу OR'. Их получают при взаимодействии карбоновой кислоты со спиртом (катализатор – сильная кислота):

$$R-C(=O)-O-H + H-O-R' \overset{H^+}{\rightleftarrows} R-C(=O)-O-R' + H_2O$$

сложноэфирная группа

Название сложного эфира состоит из названия углеводородного радикала спирта и карбоксилатного остатка кислоты (RCOO). Пример:

$$CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-H + H-O-C_2H_5 \overset{H^+}{\rightleftarrows} CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-C_2H_5 + H_2O$$

уксусная кислота *этанол* *этилацетат*

Образование сложного эфира из кислоты и спирта называется реакцией *этерификации* (от лат. *ether* – эфир). Это обратимый процесс. Обратная реакция – *гидролиз сложного эфира*.

Для смещения равновесия реакции в сторону образования эфира используют водоотнимающие средства и/или отгоняют образующийся эфир.

Установлено, что при этерификации от кислоты отщепляется гидроксил, а от спирта – водород (т.е. спирт выступает в качестве нуклеофила, образуя связь с карбонильным атомом углерода за счет своей неподеленной электронной пары).

Реакция этерификации протекает по механизму *присоединения-отщепления* (*нуклеофильное ацильное замещение* **$A_{Ac}2$**), включающему ряд стадий.

Стадия 1. Атака молекулы карбоновой кислоты протоном (кислотный катализ):

$$R-C(=O)-OH \underset{\text{быстро}}{\overset{H^+}{\rightleftarrows}} \left[R-C(=\overset{+}{O}H)-OH \longleftrightarrow R-\overset{+}{C}(OH)-OH \longleftrightarrow R-C(OH)=\overset{+}{O}H \right]$$

Стадия 2 (лимитирующая). Нуклеофильное присоединение молекулы спирта по карбонильному углероду:

$$R-\overset{+}{C}(OH)_2 + R'-\ddot{O}-H \xrightleftharpoons[\text{медленно}]{} R-C(OH)(O-H)-\overset{+}{\ddot{O}}(H)-R'$$

Стадия 3. Изомеризация образовавшегося аддукта:

$$R-C(OH)(O-H)-\overset{+}{\ddot{O}}(H)-R' \rightleftharpoons R-C(OH)(O-H)-OR' + H^+ \rightleftharpoons R-C(\overset{+}{O}H_2)(O-H)-OR'$$

Стадия 4. Отщепление воды и депротонирование продукта реакции:

$$R-C(\overset{+}{O}H_2)(O-H)-OR' \xrightleftharpoons[\text{медленно}]{} R-C(=O)-OR' + H_2O + H^+$$

Если вместо карбоновой кислоты использовать ее галогенангидрид (или ангидрид), то образование сложного эфира протекает практически необратимо:

$$R-C(=O)-Cl + H-O-R' \longrightarrow R-C(=O)-O-R' + HCl\uparrow$$

Сложные эфиры способны к гидролизу в кислой и щелочной средах. Кислотный гидролиз – реакция, обратная этерификации. Щелочной гидролиз сложных эфиров – необратимая реакция, так как образующийся карбоксилат-анион $RCOO^-$ не может взаимодействовать с нуклеофильным реагентом – спиртом.

$$R-C(=O)-O-R' + NaOH \longrightarrow R-C(=O)-O^- Na^+ + R'-O-H$$

Эта реакцию называют также *омылением* сложных эфиров (по аналогии со щелочным гидролизом жиров при получении мыла).

Многие сложные эфиры низших спиртов и кислот имеют приятный запах цветов, фруктов и ягод. Некоторые из них используются в приготовлении фруктовых эссенций для напитков и кондитерских изделий. Этиловый и бутиловый эфиры уксусной кислоты – хорошие растворители красок, лаков и клеев. Эфиры высших одноосновных кислот и высших одноатомных спиртов являются основой природ-

ных восков. Например, пчелиный воск содержит *мирицилпальмитат* – сложный эфир пальмитиновой кислоты $C_{15}H_{31}COOH$ и мирицилового спирта $C_{31}H_{63}OH$: CH_3-$(CH_2)_{14}$-CO-O-$(CH_2)_{30}$-CH_3.

Сложные эфиры высших карбоновых кислот и глицерина представляют важную группу органических веществ – *жиры* (см. 5.3.2.).

Амиды R-CONH$_2$ – производные карбоновых кислот, в которых гидроксильная группа -OH замещена на аминогруппу -NH_2.

Названия амидов строят из слова *амид* с добавлением названия соответствующей кислоты. Пример: *амид уксусной кислоты* CH_3-$CONH_2$ *(ацетамид)*.

Амиды получают при взаимодействии кислот с аммиаком при нагревании для разложения образующейся аммониевой соли:

$$R{-}C(=O){-}O{-}H + NH_3 \longrightarrow R{-}C(=O){-}O^{-}NH_4^{+} \xrightarrow[-H_2O]{t} R{-}C(=O){-}NH_2$$

кислота — *соль аммония* — *амид* (*амидная группа*)

или действием аммиака на сложные эфиры:

$$R{-}C(=O){-}OR' + NH_3 \longrightarrow R{-}C(=O){-}NH_2 + R'OH$$

С высоким выходом амиды образуются в реакции аммиака с галогенангидридами карбоновых кислот:

$$CH_3{-}C(=O){-}Cl + 2NH_3 \longrightarrow CH_3{-}C(=O){-}NH_2 + NH_4Cl$$

хлорангидрид уксусной кислоты — *амид уксусной кислоты (ацетамид)*

При взаимодействии карбоновых кислот (их галогенангидридов или ангидридов) с органическими производными аммиака – *аминами* – получают амиды с заместителем у атома азота (*N*-алкиламиды):

$$R{-}C(=O){-}O{-}H + R'{-}NH{-}H \xrightarrow[-H_2O]{t} R{-}C(=O){-}NH{-}R'$$

амин — *N-алкиламид*

Амид муравьиной кислоты (формамид) H-CONH$_2$ – жидкость, амиды всех других кислот – кристаллические вещества белого цвета. Низшие амиды хорошо растворимы в воде.

Водные растворы амидов дают нейтральную реакцию на лакмус, что отражает отсутствие основности (способности присоединять H^+) у атома

азота, связанного с электроноакцепторной группой C=O. Амиды гидролизуются в присутствии кислот (или оснований) с образованием соответствующей карбоновой кислоты (или её соли):

$$R-C(=O)NH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} R-C(=O)OH + NH_4^+ \qquad R-C(=O)NH_2 + H_2O \xrightarrow{OH^-} R-C(=O)O^- + NH_3$$

Одним из важнейших амидов является *мочевина (карбамид)*, которая представляет собой полный амид (диамид) угольной кислоты:

$$HO-C(=O)-OH \qquad H_2N-C(=O)-NH_2$$

угольная кислота *карбамид (мочевина)*

Мочевина – конечный продукт азотистого обмена в организме человека и животных, образующийся при распаде белков и выделяемый вместе с мочой. Применяется мочевина как исходное вещество для получения мочевиноформальдегидных смол [9] и лекарственных веществ (люминала, веронала и др.).

Важную роль в природе играют полимерные амиды, к которым относятся белки. Молекулы белков построены из остатков α-аминокислот с участием амидных групп – *пептидных связей* -CO-NH- по схеме:

$$H_2N-CH(R)-C(=O)OH + H-NH-CH(R)-COOH \xrightarrow{-H_2O} H_2N-CH(R)-C(=O)-NH-CH(R)-COOH$$

α-аминокислоты *дипептид* (*пептидная связь* – C(=O)–NH)

Практическое значение имеют высокопрочные синтетические полиамиды *капрон*, *найлон* и др. [9].

Нитрилы R–C≡N – органические соединения, в которых углеводородный радикал связан с группой -C≡N (циан).

При гидролизе этих соединений образуются карбоновые кислоты, поэтому нитрилы обычно рассматриваются как производные соответствующих кислот.

Простейший представитель CH_3-C≡N – *нитрил уксусной кислоты* (*ацетонитрил*).

Основным способом получения нитрилов является дегидратация амидов на кислотных катализаторах в присутствии водоотнимающих реагентов:

$$CH_3CONH_2 \xrightarrow{P_2O_5} CH_3CN + H_2O$$

Нитрилы также получают из галогеноуглеводородов действием цианидов калия или натрия (нуклеофильное замещение галогена):

$$R{-}Cl + NaCN \longrightarrow R{-}CN + NaCl$$

Эта реакция применяется в органическом синтезе для удлинения углеродной цепи.

Гидролизом нитрилов получают карбоновые кислоты:

$$R{-}CN + 2H_2O \xrightarrow{(H^+)} RCOOH + NH_3$$

Гидролиз α-гидроксинитрилов (циангидринов) R-CH(OH)CN приводит к α-гидроксикислотам R-CH(OH)COOH (см. 4.3.1).

При восстановлении нитрилов образуются первичные амины:

$$R{-}C{\equiv}N + 4[H] \rightarrow R{-}CH_2{-}NH_2$$

Полимеризацией нитрила акриловой кислоты $CH_2{=}CH{-}CN$ получают *полиакрилонитрил* (синтетическое волокно *нитрон*):

$$n\,CH_2{=}CH{-}CN \rightarrow [{-}CH_2{-}CH(CN){-}]_n$$

Динитрил адипиновой килоты $NC\text{-}(CH_2)_4\text{-}CN$ – исходное вещество для получения адипиновой кислоты $HOOC\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH$ в производстве *найлона* (полиамида-6,6) $[\text{-}CO\text{-}(CH_2)_4\text{-}CO\text{-}NH\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH\text{-}]_n$

О взаимопревращениях кислот и их производных см. [9].

5.3.2. Жиры

- *Жиры – сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высших одноатомных карбоновых кислот.*

$$\begin{matrix} CH_2{-}O{-}H \\ | \\ CH{-}O{-}H \\ | \\ CH_2{-}O{-}H \end{matrix} + \begin{matrix} HO{-}CO{-}R \\ \\ HO{-}CO{-}R' \\ \\ HO{-}CO{-}R'' \end{matrix} \xrightarrow[-3H_2O]{} \begin{matrix} CH_2{-}O{-}CO{-}R \\ | \\ CH{-}O{-}CO{-}R' \\ | \\ CH_2{-}O{-}CO{-}R'' \end{matrix}$$

глицерин *карбоновые кислоты* *триацилглицерин*

В состав жиров (*триацилглицеринов*) входят остатки насыщенных кислот (масляной C_3H_7COOH, пальмитиновой $C_{15}H_{31}COOH$, стеариновой $C_{17}H_{35}COOH$ и др.) и ненасыщенных (олеиновой $C_{17}H_{33}COOH$, линолевой $C_{17}H_{31}COOH$, линоленовой $C_{17}H_{29}COOH$ арахидоновой $C_{19}H_{31}COOH$).

Природные кислоты, образующие молекулы жира, имеют неразветвленное строение и содержат четное число углеродных атомов (от 4 до 24). В ненасыщенных кислотах присутствуют двойные углерод-углеродные связи в *цис*-форме. Эти особенности строения жиров обусловлены процессами биосинтеза.

Жиры содержат все растительные и животные организмы. Животные жиры (бараний, свиной, говяжий и т.п.), как правило, являются твердыми веществами с невысокой температурой плавления (исключение – рыбий жир). Твердые жиры содержат главным образом остатки предельных кислот. Растительные жиры – масла (подсолнечное, соевое, хлопковое и др.) – жидкости (исключение – кокосовое масло). В состав масел входят остатки непредельных кислот.

Жидкие жиры превращают в твердые путем реакции гидрогенизации (гидрирования). При этом водород присоединяется по связям C=C, содержащимся в углеводородных радикалах молекул масел:

$$\begin{matrix} CH_2-O-CO-C_{17}H_{33} \\ | \\ CH-O-CO-C_{17}H_{33} \\ | \\ CH_2-O-CO-C_{17}H_{33} \end{matrix} \xrightarrow[t,\ Pt]{3H_2} \begin{matrix} CH_2-O-CO-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH-O-CO-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2-O-CO-C_{17}H_{35} \end{matrix}$$

триолеат глицерина *тристеарат глицерина*

Продукт гидрогенизации масел – твердый жир (искусственное сало, *саломас*). *Маргарин* – пищевой жир, состоит из смеси гидрогенизированных масел (подсолнечного, кукурузного, хлопкового и др.), животных жиров, молока и вкусовых добавок (соли, сахара, витаминов и др.).

Жирам как сложным эфирам свойственна обратимая реакция гидролиза, катализируемая минеральными кислотами. При участии щелочей гидролиз жиров происходит необратимо. Продуктами в этом случае являются *мыла* – соли высших карбоновых кислот и щелочных металлов.

$$\begin{matrix} CH_2-O-CO-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH-O-CO-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2-O-CO-C_{17}H_{35} \end{matrix} + 3NaOH \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} + 3C_{17}H_{35}-COO^{-}Na^{+}$$

тристеарилглицерин *глицерин* *стеарат натрия* (мыло)

Натриевые соли – твердые мыла, калиевые – жидкие. Реакция щелочного гидролиза жиров, и вообще сложных эфиров, называется *омылением*.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа 6. Карбоновые кислоты и их производные

Опыт 1. Растворимость в воде карбоновых кислот и их солей. Отношение кислот к индикаторам

Задание: 1) изучить растворимость в воде различных карбоновых кислот и их солей, определить значения pH растворов кислот; 2) написать уравнения реакций, сделать выводы.

Реактивы и оборудование: уксусная, стеариновая, щавелевая, бензойная кислоты, дист. вода, раствор NaOH, универсальная индикаторная бумага, пипетка, 4 пробирки, держатель для пробирок, спиртовка.

Выполнение опыта

1. Несколько капель или кристалликов каждой из кислот смешать с 1-2 мл воды в пробирке. Если кислота не растворяется при обычной температуре, смесь нагреть.

2. По капле полученных растворов органических кислот нанести на полоску универсальной индикаторной бумаги, определить pH полученных растворов.

3. Нагретые смеси охладить, отметить, выделяются ли снова кристаллы кислоты.

4. В пробирки, содержащие осадок малорастворимой кислоты, добавить по 2-3 капли раствора NaOH, встряхнуть, отметить происходящие изменения.

Опыт 2. Получение солей карбоновых кислот

Задание: провести реакции карбоновых кислот с магнием и карбонатом натрия, написать уравнения реакций образования солей, сделать выводы.

Реактивы и оборудование: муравьиная, уксусная, щавелевая кислоты, дист. вода, раствор Na_2CO_3, Mg (стружки или пыль) пипетка, 6 пробирок, лучина.

Выполнение опыта

1. Качественная реакция на карбоновые кислоты: в три пробирки налить по 2 мл раствора Na_2CO_3, в первую пробирку добавить несколько капель муравьиной кислоты, во вторую – уксусной кислоты, в третью – несколько кристалликов щавелевой кислоты. Отметить изменения.

2. В три пробирки поместить небольшое количество магния, в первую пробирку добавить несколько капель муравьиной кислоты, во вторую – ук-

сусной кислоты, в третью – несколько кристалликов щавелевой кислоты и несколько капель воды. К отверстию пробирки поднести тлеющую лучину. Отметить все происходящие изменения.

Опыт 3. Различие в окисляемости карбоновых кислот

Задание: 1) изучить действие перманганата калия на растворы карбоновых кислот, отметить различия; 2) написать уравнения реакций, сделать выводы.

Реактивы и оборудование: муравьиная, уксусная, щавелевая кислоты, дист. вода, растворы H_2SO_4 (разб.) и $KMnO_4$, пипетка, 3 пробирки.

Выполнение опыта: несколько капель или кристалликов кислоты смешать с 1-2 мл воды в пробирке. К каждому из полученных растворов добавить по 1 мл раствора серной кислоты и несколько капель раствора перманганата калия. Отметить происходящие изменения.

Опыт 4. Образование и гидролиз сложных эфиров

Задание: 1) провести синтез сложного эфира в присутствии H_2SO_4 и без добавления кислоты; 2) составить уравнение реакции, написать механизм, сделать вывод о роли серной кислоты; 3) изучить реакцию гидролиза сложного эфира в различных условиях, написать уравнения и механизмы реакций, сделать выводы.

Реактивы и оборудование: этиловый спирт, ледяная уксусная кислота, растворы H_2SO_4 (конц. и разб.), NaOH (конц.), NaCl (насыщ.), дист. вода, пипетка, 5 пробирок, водяная баня, электрическая плитка.

Выполнение опыта

1. Смешать в двух пробирках по 2 мл этилового спирта и 2 мл ледяной уксусной кислоты. Во вторую добавить 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Встряхнуть пробирки и поместить их на 10 мин в горячую (60-70 °C) водяную баню, следя за тем, чтобы жидкость в пробирках не кипела. Затем охладить обе пробирки, добавить в каждую по 2 мл воды. Отметить запах образовавшегося сложного эфира и разницу в объемах всплывающего слоя эфира. Добавить по 3 мл насыщенного раствора хлорида натрия и отметить изменение объема эфирного слоя.

2. В три чистые пробирки поместить по 6-8 капель образовавшегося этилацетата, прилить во все пробирки по 1 мл воды, добавить во вторую пробирку 1-2 капли разбавленного раствора серной кислоты, в третью – 1-2 капли концентрированного раствора щелочи. Все пробирки нагревать при встряхивании в горячей воде (60-70 °C), отметить различия в скорости исчезновения капель, а также запаха сложного эфира.

Опыт 5. Взаимодействие изоамилового спирта с уксусной кислотой

Задание: получить сложный эфир изоамилового спирта и уксусной кислоты, составить уравнение реакции, написать механизм, сделать вывод.

Реактивы и оборудование: изоамиловый спирт, ледяная уксусная кислота, H_2SO_4 (конц.), дист. вода, пипетка, 2 пробирки, держатель для пробирок, спиртовка.

Выполнение опыта: поместить в пробирку 1-2 капли серной кислоты и добавить 1 мл изоамилового спирта и 1 мл уксусной кислоты. Полученную смесь нагреть в пламени спиртовки до появления фруктового запаха, затем 3-4 капли продукта поместить в пробирку с 5-6 каплями холодной воды.

Опыт 6. Омыление жиров щелочью в водно-спиртовом растворе

Задание: провести омыление различных жиров щелочью, составить уравнение реакции, написать механизм, сделать выводы.

Реактивы и оборудование: подсолнечное масло, сливочное масло (топленое), сало, 40% р-р NaOH, насыщ. р-р NaCl, дист. вода, этиловый спирт, 3 широких пробирки, 3 маленьких пробирки, стеклянная палочка, пипетка, химический стакан, водяная баня, спиртовка, держатель для пробирок.

Выполнение опыта

Опыт проводится одновременно с различными жирами.

1. Поместить в широкую пробирку 3 г жира, 3 мл спирта и 3 мл концентрированного раствора гидроксида натрия, перемешать смесь стеклянной палочкой и нагреть пробирку до начала кипения.

2. Через 3-5 мин необходимо проверить полноту омыления: для этого несколько капель смеси перенести в чистую пробирку, добавить 5 мл дистиллированной воды и нагреть при встряхивании на пламени спиртовки. Если проба растворяется в воде нацело, не выделяя капель жира, омыление можно считать законченным, в противном случае нагревание смеси жира и щелочи надо продолжать.

3. К полученной густой жидкости добавить при перемешивании горячий насыщенный раствор поваренной соли в таком количестве, чтобы он заполнил почти всю пробирку. Жидкость мутнеет и выделяется слой мыла, всплывающий на поверхность. Дать смеси отстояться на водяной бане в течение нескольких минут, затем погрузить пробирку в стакан с холодной водой на 5-10 мин.

4. Полученное мыло извлечь из пробирки палочкой, оставшийся раствор испытать на присутствие глицерина (см. опыт 4, л.р. №4).

Опыт 7. Растворимость и обменные реакции мыла

Задание: изучить растворимость мыла в воде, написать уравнения обменных реакций, сделать выводы.

Реактивы и оборудование: мыло, растворы $CaSO_4$ (насыщ.), $(CH_3COO)_2Pb$ (5%), $CuSO_4$ (0,2 н), дист. вода, 5 пробирок, мерный цилиндр, спиртовка, держатель для пробирок.

Выполнение опыта

1. В две пробирки поместить по 0,1-0,2 г мыла и добавить дистиллированную воду: в первую пробирку 1 мл, во вторую – 8 мл. Нагревая и встряхивая, перевести мыло в обеих пробирках в раствор, затем охладить пробирки холодной водой. Отметить различия в свойствах разбавленного и концентрированного растворов мыла. Образуется ли пена при встряхивании растворов?

2. Полученный разбавленный раствор мыла разделить на 4 части и добавить в таком же объеме в одну часть водопроводную воду, во вторую – раствор сульфата кальция, в третью – раствор ацетата свинца, в четвертую – раствор сульфата меди. Водопроводная вода в первой пробирке в зависимости от жесткости дает муть и хлопья кальциевого и магниевого мыла, во второй и третьей пробирке образуются белые осадки кальциевого и свинцового мыла, в четвертой пробирке выпадает голубовато-белый осадок медного мыла. Образуется ли пена при встряхивании растворов (по сравнению с исходным)?

Пробирку с осадком медного мыла нагреть до кипения. При этом медное мыло всплывает на поверхность в виде зеленого кольца. Если кольцо не получится, в пробирку добавить еще несколько капель раствора сульфата меди и снова нагреть до кипения.

Опыт 8. Оценка степени непредельности жиров

Задание: 1) определить степень ненасыщенности различных жиров, составить уравнения реакций, написать механизмы; 2) расположить исследованные жиры в ряд по увеличению степени ненасыщенности, сделать выводы.

Реактивы и оборудование: подсолнечное масло, сливочное масло (топленое), сало, CCl_4, р-р Br_2, 3 пробирки, бюретка, спиртовка, держатель для пробирок.

Выполнение опыта

Опыт проводится одновременно с различными жирами, твердые жиры предварительно надо расплавить при нагревании.

В сухой пробирке растворить каплю исследуемого жира в 1 мл четыреххлористого углерода, затем прибавить при встряхивании раствор брома из бюретки до прекращения исчезновения окраски.

Сравнить объемы раствора брома, необходимые для достижения одинакового светло-оранжевого окрашивания растворов различных жиров.

6. АМИНЫ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

• *Аминами называются органические производные аммиака NH_3, в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы:* **RNH_2**, **R_2NH**, **R_3N**.

Простейший представитель – *метиламин* CH_3NH_2

Амины играют важную роль в природе. Их функциональные группы -NH_2, -NH- и >N- входят в состав белков и нуклеиновых кислот – главных молекул живого вещества. Ряд аминов образуется в процессе обмена веществ в организмах из α-аминокислот под действием ферментов. В заметных количествах амины выделяются при гниении органических остатков, содержащих белки, участвуя, таким образом, в биогеохимическом цикле азота. Большое значение имеют амины и в органическом синтезе для производства красителей, лекарственных веществ, полимерных материалов, ускорителей вулканизации каучуков, средств защиты растений и др.

6.1. Общая характеристика

Классификация. Амины классифицируют по двум структурным признакам.

1. По количеству углеводородных радикалов, связанных с атомом азота, различают *первичные*, *вторичные* и *третичные* амины.

$$\mathbf{R}-\ddot{N}(H)-H \qquad \mathbf{R}-\ddot{N}(\mathbf{R'})-H \qquad \mathbf{R}-\ddot{N}(\mathbf{R''})-\mathbf{R'}$$

Первичный амин *Вторичный амин* *Третичный амин*

Следует отметить, что понятия «первичный», «вторичный» и «третичный» в ряду аминов имеют иной смысл, чем для других производных углеводородов (спиртов, галогеналканов и т.п.). Для аминов они означают не тип углеродного атома, связанного с функциональной группой, а число радикалов при атоме азота.

Вещества, в которых с атомом азота связаны четыре радикала, относятся к *четвертичным* аммониевым соединениям:

$$\left[\mathbf{R}-\overset{+}{N}(\mathbf{R'})(\mathbf{R})-\mathbf{R''}\right]X^- \qquad \left[\mathbf{R}-\overset{+}{N}(\mathbf{R'})(\mathbf{R})-\mathbf{R''}\right]OH^-$$

четвертичная аммониевая соль *четвертичное аммониевое основание*

2. В зависимости от природы углеводородного радикала амины подразделяют на три основные группы: *алифатические* (алкиламины): CH_3NH_2 – *метиламин*, *ароматические* (ариламины): $C_6H_5NH_2$ – *фениламин (анилин)* и *смешанные* (алкилариламины): C_6H_5-NH-CH_3 – *метилфениламин*.

Кроме того, существуют амины *алициклические* (например, циклогексиламин $C_6H_{11}NH_2$) и *гетероциклические* (пиперидин, пирролидин и т.п.):

NH_2 N–H N–H

циклогексиламин (первичный амин) *пиперидин* *пирролидин* (вторичные амины)

Номенклатура. При построении названий аминов используются различные способы, принятые правилами ИЮПАК.

1. Названия большинства аминов образуют из названий углеводородных радикалов и суффикса ***-амин*** (радикально-функциональная номенклатура. Разные радикалы указывают в алфавитном порядке. К названиям одинаковых радикалов добавляют приставки ***ди-*** и ***три-*** (или ***тетра-*** – в аммониевых соединениях).

Например: CH_3-CH_2-NH_2 *этиламин*, CH_3-CH_2-NH-CH_3 *метилэтиламин*, $(C_2H_5)_2N$-CH_3 *метилдиэтиламин*, $[(CH_3)_4N]^+$ Cl^- *хлорид тетраметиламмония*

NH_2 или $C_6H_5NH_2$ NH или $(C_6H_5)_2NH$

фениламин (анилин) *дифениламин*

2. Первичные амины называют как производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на аминогруппы -NH_2 (заместительная номенклатура). В этом случае аминогруппа указывается в названии суффиксами ***-амин*** (одна группа -NH_2), ***-диамин*** (две группы -NH_2) и т.д. с добавлением цифр, отражающих положение этих групп в главной углеродной цепи: CH_3-CH_2-CH_2-NH_2 *пропанамин-1,* H_2N-CH_2-CH_2-$CH(NH_2)$-CH_3 *бутандиамин-1,3.*

3. Для аминов, содержащих две группы -NH_2, соединенных с неразветвленной углеродной цепью или с циклом, используется название двухвалентного углеводородного радикала и суффикс ***-диамин***:

H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2 *тетраметилендиамин*

$H_2N-C_6H_4-NH_2$ *п-фенилендиамин*

4. В названиях смешанных аминов, содержащих алкильные и ароматические радикалы, за основу берется название первого представителя ароматических аминов – ***анилин***.

$C_6H_5-NH-CH_3$

N-метиланилин (метилфениламин)

Символ ***N-*** ставится перед названием алкильного радикала, чтобы показать, что этот радикал связан с атомом азота, а не является заместителем в бензольном кольце.

Изомерия аминов

Структурная изомерия

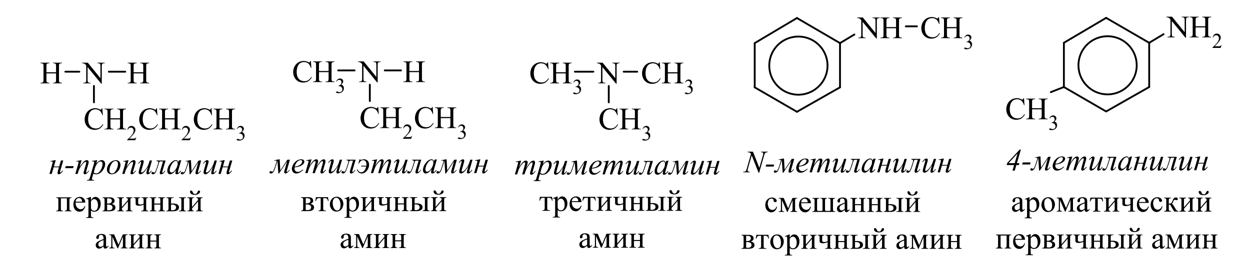
– изомерия положения аминогруппы, начиная с $C_3H_7NH_2$:

$CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$ *н-пропиламин (пропанамин-1)*

$CH_3-CH(NH_2)-CH_3$ *изопропиламин (пропанамин-2)*

– изомерия углеродного скелета, начиная с $C_4H_9NH_2$

– изомерия аминогруппы, связанная с изменением степени замещенности атомов водорода при азоте, т.е. между различными типами аминов:



Пространственная изомерия. Амины, содержащие асимметрический углеродный атом, проявляют *оптическую изомерию (энантиомерию)*. Этот вид стереоизомерии возможен для соединений, начиная с $C_4H_9NH_2$ (например, *втор*-бутиламин $CH_3C^*H(NH_2)C_2H_5$). Энантиомерия характерна также для аммониевых соединений с асимметрическим атомом азота: $[NHRR'R'']^+X^-$, $[NHRR'R'']^+OH^-$ и т.п.

6.2. Свойства аминов

При рассмотрении химических и физических свойств аминов (как и любых органических соединений) необходимо учитывать следующие факторы:

– характер химических связей и преимущественный тип их разрыва;

– реакционные центры молекулы;

– характер взаимного влияния атомов на активность реакционных центров (электронные и пространственные эффекты заместителей);

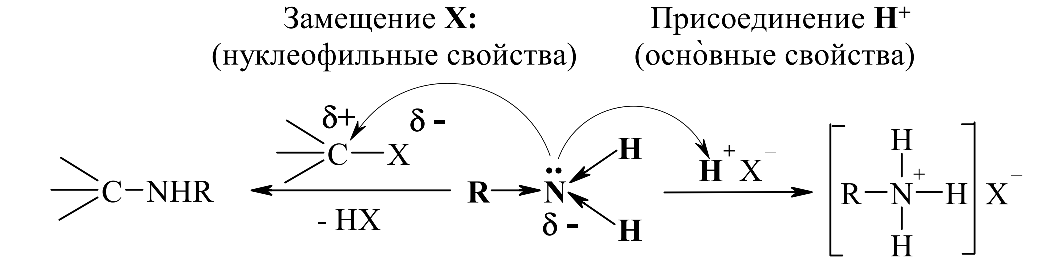
– возможность межмолекулярных взаимодействий (например, образование водородных связей).

Химические свойства аминов определяются в основном двумя реакционными центрами – неподеленной парой электронов на атоме азота и полярной связью N–H. Для *ариламинов* реакционным центром под влиянием аминогруппы при определенных условиях может также стать связь C–H в ароматическом углеводородном радикале.

Связь N–H способна к гетеролитическому разрыву и реакциям замещения атома водорода на электрофильную частицу, идущим по ионному механизму.

Реакции по связи C–N для аминов мало характерны, так как эта связь недостаточно полярна (разность электроотрицательностей атомов равна 0,5), а промежуточные частицы с отрицательным зарядом на атоме азота (H_2N^-, RHN^-, R_2N^-) неустойчивы. Поэтому амины не склонны к нуклеофильному замещению аминогруппы.

Исходя из распределения электронной плотности в молекуле и наличия неподеленной пары электронов на атоме азота, можно считать, что амины обладают **основными** и **нуклеофильными** свойствами.



Нуклеофильность – способность частицы предоставить электронную пару на образование связи с углеродом. *Основность* – способность присоединять протон.

Электроотрицательность азота (3,0) ниже, чем кислорода (3,5). Поэтому неподеленная электронная пара менее прочно связана с атомом азота в аминах, чем с атомом кислорода, например, в спиртах. Значит, основность и нуклеофильность аминов выше, чем спиртов. Напротив, кислотность (способность отщеплять протон под действием основания) у аминов существенно ниже по сравнению со спиртами или водой, так как связь N–H менее полярна, чем связь O–H.

Атом азота в аминах имеет самую низкую для этого элемента степень окисления (-3). Следовательно, амины могут вступать в реакции окисления, проявляя восстановительные свойства.

6.2.1. Физические свойства

Следствием полярности связи N–H является способность *первичных* и *вторичных аминов* к образованию межмолекулярных водородных связей:

$$R_2\overset{\delta-}{N}{:}-\overset{\delta+}{H}\cdots{:}\overset{\delta-}{N}R_2-\overset{\delta+}{H}\cdots{:}\overset{\delta-}{N}R_2-H\cdots$$

Ассоциация молекул амина

Это объясняет относительно высокую температуру кипения аминов по сравнению с неполярными соединениями со сходной молекулярной массой. Например:

CH_3-CH_2-CH_2-NH_2 т. кип. 49 °C $\qquad$ CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 т. кип. –0,5 °C

Третичные амины не образуют ассоциирующих водородных связей (отсутствует группа N–H). Поэтому их температуры кипения ниже, чем у изомерных первичных и вторичных аминов (триэтиламин кипит при 89°C, а *н*-гексиламин – при 133°C).

По сравнению со спиртами алифатические амины имеют более низкие температуры кипения (т. кип. метиламина –6°C, т. кип. метанола +64,5°C). Это свидетельствует о том, что амины ассоциированы в меньшей степени, чем спирты, поскольку прочность водородных связей с атомом азота меньше, чем с участием более электроотрицательного кислорода.

При обычной температуре только низшие алифатические амины CH_3NH_2, $(CH_3)_2NH$ и $(CH_3)_3N$ – газы (с запахом аммиака), средние гомологи – жидкости (с резким рыбным запахом), высшие амины – твердые вещества. Ароматические амины – бесцветные высококипящие жидкости или твердые вещества.

Амины способны к образованию водородных связей с водой.

$$H-\overset{\delta-}{O}-\overset{\delta+}{H}\cdots{:}\overset{\delta-}{N}(R)(H)-\overset{\delta+}{H}\cdots{:}\overset{\delta-}{O}H_2$$

Гидратация аминов

Поэтому низшие алифатические амины хорошо растворимы в воде. С увеличением числа и размеров углеводородных радикалов растворимость

аминов в воде уменьшается. Ароматические амины в воде практически не растворяются.

Все амины токсичны, особенно ароматические и некоторые из диаминов.

6.2.2. Химические свойства аминов

Амины сходны по строению с аммиаком и проявляют подобные ему свойства. Как в аммиаке, так и в аминах, sp^3-атом азота имеет неподеленную пару электронов:

Поэтому в химических реакциях амины и аммиак могут выступать как *основания* и *нуклеофильные реагенты*.

Свойства аминов как оснований

1. Водные растворы алифатических аминов проявляют щелочную реакцию, так как при их взаимодействии с водой образуются гидроксиды алкиламмония, аналогичные гидроксиду аммония:

$$\mathrm{H{-}\ddot{N}H_2 + H{-}O{-}H \rightleftharpoons \left[H{-}\overset{+}{N}H_2{-}H\right] OH^-}$$

гидроксид аммония

$$\mathrm{H_3C{\rightarrow}\ddot{N}H_2 + H{-}O{-}H \rightleftharpoons \left[H_3C{-}\overset{+}{N}H_2{-}H\right] OH^-}$$

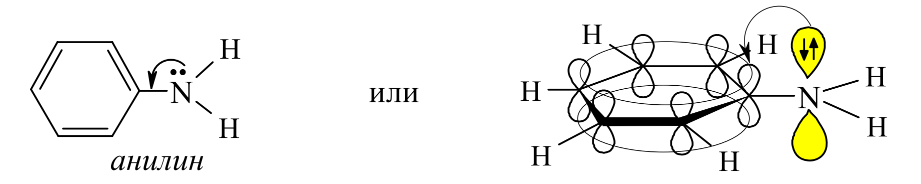
+***I***-эффект

гидроксид метиламмония

Связь протона с амином, как и с аммиаком, образуется по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной электронной пары атома азота.

Алифатические амины – более сильные основания, чем аммиак, поскольку алкильные радикалы увеличивают электронную плотность на атоме азота за счет +*I*-эффекта. По этой причине электронная пара азота удерживается менее прочно и легче взаимодействует с протоном.

Ароматические амины являются более слабыми основаниями, чем аммиак, так как неподеленная электронная пара атома азота смещается в сторону бензольного кольца, вступая в сопряжение с его π-электронами:



Уменьшение электронной плотности на атоме азота снижает его способность к присоединению протона. Поэтому анилин взаимодействует лишь с сильными кислотами и в отличие от алифатических аминов и аммиака не образует с водой гидроксида $[C_6H_5NH_3]^+OH^-$.

2. При действии кислот амины образуют соли:

$$H_3C-\ddot{N}H_2 + HCl \longrightarrow [H_3C-NH_3]^+\ Cl^-$$

хлорид метиламмония

Соли аминов – твердые вещества, хорошо растворимые в воде. Щелочи как более сильные основания легко вытесняют из них амины:

$$[CH_3NH_3]^+Cl^- + NaOH \longrightarrow CH_3NH_2\uparrow + NaCl + H_2O$$

Способность к образованию растворимых солей с последующим их разложением под действием оснований часто используют для выделения и очистки аминов, не растворимых в воде. Например, анилин, который практически не растворяется в воде, можно растворить в соляной кислоте и отделить нерастворимые примеси, а затем, добавив раствор щелочи (нейтрализация водного раствора), выделить анилин в свободном состоянии.

На основность аминов влияют различные факторы: электронные эффекты углеводородных радикалов, пространственное экранирование радикалами атома азота, а также способность образующихся ионов к стабилизации за счет сольватации в среде растворителя. В результате +*I*-эффекта алкильных групп основность алифатических аминов в газовой фазе (без растворителя) растет в ряду: первичные < вторичные < третичные. Однако в растворах осно́вные свойства третичных аминов проявляются слабее, чем у вторичных и даже первичных аминов, так как три радикала создают пространственные препятствия для сольватации аммониевых ионов. По этой же причине основность первичных и вторичных аминов снижается с увеличением размеров и разветвленности радикалов.

Основность ароматических аминов зависит также от характера заместителей в бензольном кольце. Электроноакцепторные заместители (-F, -Cl, $-NO_2$ и т.п.) уменьшают основность ариламина по сравнению с анилином, а электронодонорные (алкил, *орто*-, *пара*-OCH_3, $-N(CH_3)_2$ и др.), напротив, увеличивают.

Нуклеофильные свойства аминов

Амины могут выступать в качестве нуклеофильных реагентов в реакциях с соединениями, содержащими электронодефицитный атом углерода: с галогеналканами, карбоновыми кислотами, их производными и др. Эти реакции идут по связи N–H в молекуле амина с замещением атома водорода на электрофильную группу.

1. При нагревании с галогеналканами первичные амины превращаются во вторичные и третичные, то есть происходит *алкилирование аминов* (*реакция Меншуткина*):

$$R\text{-}NH_2 + R'\text{-}Cl \xrightarrow[-\,HCl]{} R\text{-}NH\text{-}R' \xrightarrow[-\,HCl]{R'\text{-}Cl} R\text{-}N(R')_2$$

Данный способ позволяет получать смешанные амины:

$$\underset{\textit{анилин}}{C_6H_5\text{-}NH_2} + CH_3Br \xrightarrow[-\,HBr]{} \underset{\textit{N-метиланилин}}{C_6H_5\text{-}NH\text{-}CH_3} \xrightarrow[-\,HBr]{CH_3Br} \underset{\textit{N,N-диметиланилин}}{C_6H_5\text{-}N(CH_3)_2}$$

Эти превращения можно рассматривать как *алкилирование аминов*.

Реакция идет по механизму нуклеофильного замещения галогена в галогеналкане. Нуклеофильным реагентом является амин за счет неподеленной электронной пары атома азота. На первой стадии реакции первичный амин превращается во вторичный с выделением галогеноводорода. Продукты этой стадии взаимодействуют между собой, образуя аммониевую соль:

$$R\text{-}\ddot{N}H_2 + \overset{\delta+}{CH_3}\text{-}Cl^{\delta-} \longrightarrow R\text{-}\ddot{N}H\text{-}CH_3 + HCl \longrightarrow [R\text{-}\overset{+}{N}H_2\text{-}CH_3]\,Cl^-$$

На второй стадии реакции аммониевая соль разрушается под действием другой молекулы исходного амина, выступающего в роли основания:

$$[R(CH_3)\overset{+}{N}H_2]\,Cl^- + R\ddot{N}H_2 \rightleftharpoons R\text{-}\ddot{N}H\text{-}CH_3 + [R\overset{+}{N}H_3]\,Cl^-$$

При избытке галогеналкана образовавшийся вторичный амин превращается в третичный:

$$R(H_3C)\ddot{N}H + \overset{\delta+}{H_3C}-\overset{\delta-}{Cl} \longrightarrow [R(CH_3)_2\overset{+}{N}H]Cl^- \xrightarrow[-\,[RNH_2CH_3]^+Cl^-]{R\ddot{N}HCH_3} R(H_3C)\ddot{N}-CH_3$$

В качестве нуклеофильного реагента может использоваться не только амин, но и аммиак (реакция *алкилирования аммиака*).

Обычно при алкилировании аммиака и аминов образуется смесь первичных, вторичных и третичных аминов.

Третичные амины с галогеналканами образуют четвертичные аммониевые соли:

$$H_3C-\ddot{N}(CH_3)_2 + \overset{\delta+}{H_3C}-\overset{\delta-}{Cl} \longrightarrow [H_3C-\overset{+}{N}(CH_3)_2-CH_3]Cl^-$$

триметиламин — *хлорид тетраметиламмония*

Это белые кристаллические вещества, полностью диссоциирующие в водных растворах. Действием AgOH из них получают четвертичные аммониевые основания $[R_4N]^+OH^-$, сравнимые по силе с NaOH и KOH.

2. В реакции аминов с карбоновыми кислотами и их производными (ангидридами, галогенангидридами) образуются замещенные амиды:

$$CH_3-\ddot{N}H_2 + R'-\overset{\delta+}{C}(=O)Cl \xrightarrow{-\,HCl} R'-C(=O)-NH-CH_3$$

хлорангидрид карбоновой кислоты — *N-метиламид*

Окисление аминов

Алифатические амины окисляются действием сильных окислителей. В отличие от аммиака низшие газообразные амины способны воспламеняться от открытого пламени.

Реакция горения (полного окисления) аминов на примере метиламина:

$$4CH_3NH_2 + 9O_2 \rightarrow 4CO_2 + 10H_2O + 2N_2\uparrow$$

Ароматические амины легко окисляются даже кислородом воздуха. Являясь в чистом виде бесцветными веществами, на воздухе они темнеют. Неполное окисление ароматических аминов применяют для получения красителей. Эти реакции обычно очень сложны.

Например, действием на анилин дихроматом калия в кислой среде получают краситель *анилиновый черный*, представляющий собой смесь сложных соединений. Один из компонентов этого красителя имеет формулу:

Краситель *бензидиновый синий* образуется при окислении дифениламина азотной (или азотистой) кислотой:

$$2\ C_6H_5–NH–C_6H_5 \xrightarrow{HNO_3} C_6H_5–N=C_6H_4=C_6H_4=N–C_6H_5$$

дифениламин *бензидиновый синий*

Эту реакцию применяют в экологии для определения нитратов и нитритов (качественная реакция на NO_3^- и NO_2^-).

Взаимодействие с азотистой кислотой

Строение продуктов реакции с азотистой кислотой HNO_2 зависит от типа амина. Поэтому данную реакцию применяют для различения первичных, вторичных и третичных аминов. Важное практическое значение имеет взаимодействие азотистой кислоты с первичными ароматическими аминами.

Азотистая кислота H–O–N=O – неустойчивое соединение. Поэтому она используется только в момент выделения. Образуется HNO_2, как все слабые кислоты, действием на ее соль (нитрит) сильной кислотой:

$$KNO_2 + HCl \longrightarrow HNO_2 + KCl$$

- Первичные алифатические амины с HNO_2 образуют *спирты*. Характерным признаком реакции является выделение азота (*дезаминирование* аминов):

$$R–NH_2 + HNO_2 \longrightarrow R–OH + N_2\uparrow + H_2O$$

- Первичные ароматические амины при комнатной температуре реагируют аналогично, образуя гидроксильные производные (*фенолы*) и выделяя азот. При низкой температуре (около 0°C) реакция идет иначе (см. 6.3).

- Вторичные амины (алифатические и ароматические) под действием HNO_2 превращаются в *нитрозоамины* $R_2N–N=O$ – маслообразные вещества желтого цвета (*нитрозо* – название группы –N=O):

$$R_2NH + H–O–N=O \longrightarrow R_2N–N=O + H_2O$$

диалкилнитрозоамин

- Третичные алифатические амины при низкой температуре и низкой концентрации HNO_2 с ней не реагируют. Реакция при нагревании приводит к образованию смеси продуктов и не имеет практического значения.

• Третичные смешанные амины (диалкилариламины) при действии HNO_2 вступают в реакцию электрофильного замещения по бензольному кольцу и превращаются в *пара*-нитрозопроизводные (кристаллические вещества зеленого цвета):

$$C_6H_5N(CH_3)_2 \xrightarrow[-\,H_2O]{HNO_2} O{=}N{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2$$

N,N-диметиланилин *N,N-диметил-4-нитрозоанилин*

6.3. Анилин

Анилин (фениламин, аминобензол) $C_6H_5NH_2$ – важнейший из ароматических аминов. Он находит широкое применение в качестве полупродукта в производстве красителей, взрывчатых веществ и лекарственных средств (сульфаниламидные препараты).

Анилин представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом (т. кип. 184°С, т. пл. –6°С). На воздухе быстро окисляется и приобретает красно-бурую окраску. Ядовит.

Для анилина характерны реакции как по аминогруппе, так и по бензольному кольцу. Особенности этих реакций обусловлены взаимным влиянием атомов.

С одной стороны, бензольное кольцо, как было показано выше, ослабляет осно́вные свойства аминогруппы по сравнению с алифатическими аминами и даже с аммиаком.

С другой стороны, бензольное кольцо под влиянием аминогруппы становится более активным в реакциях электрофильного замещения, чем бензол.

Например, анилин энергично реагирует с бромной водой, образуя *2,4,6-триброманилин*, который выделяется в виде белого осадка. Эта реакция может использоваться для качественного и количественного определения анилина:

$$C_6H_5NH_2 + 3Br_2 \xrightarrow[20\,^{o}C]{H_2O} C_6H_2Br_3NH_2\downarrow + 3HBr$$

2,4,6-триброманилин

Напомним, что аминогруппа относится к заместителям I-го рода и является активирующим *орто-пара*-ориентантом в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ядре (см. 1.4.3.2).

Взаимное влияние атомов в молекуле анилина объясняется сопряжением π-электронов бензольного кольца с неподеленной электронной парой атома азота (+*M*-эффект аминогруппы):

δ– δ– δ– NH_2

Практическое значение имеет реакция анилина с азотистой кислотой HNO_2 при температуре 0-5 °C (*реакция диазотирования*), в результате которой образуется *соль диазония*:

$$C_6H_5NH_2 + KNO_2 + 2HCl \xrightarrow{0\,^oC} [C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]\,Cl^- + KCl + 2H_2O$$

анилин *хлорид фенилдиазония*

Соли диазония используют в синтезе азокрасителей и ряда других соединений.

При более высокой температуре из-за неустойчивости солей диазония реакция идет с выделением азота, и анилин превращается в фенол:

$$C_6H_5NH_2 + NaNO_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{20\,^oC} C_6H_5-OH + N_2\uparrow + NaHSO_4 + H_2O$$

фенол

Подобно анилину реагируют с азотистой кислотой и другие первичные ароматические амины.

Соли арилдиазония $[ArN_2]^+X^-$ способны вступать в разнообразные реакции и широко используются в органическом синтезе.

Например, один из азокрасителей – *метиловый оранжевый* (индикатор *метилоранж*) – получают взаимодействием *N,N*-диметиланилина с солью диазония, образованной из *п*-аминобензолсульфокислоты (сульфаниловой кислоты). Первый этап синтеза – диазотирование сульфаниловой кислоты, второй – *реакция азосочетания*.

1. Диазотирование:

$$\left[HO_3S-C_6H_4-\overset{+}{N}\equiv N\right]Cl^- + C_6H_5-N(CH_3)_2 \xrightarrow[-HCl]{} HO_3S-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

соль диазония диазосоставляющая *N,N-диметиланилин азосоставляющая* *метиловый оранжевый*

2. Азосочетание.

Реакция протекает по механизму электрофильного замещения в ароматическом ядре *N,N*-диметиланилина. В качестве электрофила выступает катион диазония:

$$\left[HO_3S-C_6H_4-\overset{+}{N}\equiv N\right]Cl^- + C_6H_5-N(CH_3)_2 \xrightarrow[-HCl]{} HO_3S-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

соль диазония *диазосоставляющая* | *N,N-диметиланилин* *азосоставляющая* | *метиловый оранжевый*

Многие продукты азосочетания ярко окрашены, устойчивы и легкодоступны. По этой причине их широко используют в качестве красителей. Окраска этих веществ зависит от pH среды, поэтому их часто применяют как кислотно-основные индикаторы. Например, метиловый оранжевый в кислой среде при определенном значении pH переходит в катион, что сопровождается изменением окраски из желтой в оранжево-красную:

$$\overset{+}{Na}\overset{-}{O}_3S-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2 \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} HO_3S-C_6H_4-\overset{+}{N}(H)=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

желтый | оранжевый

Углубление окраски обусловлено делоказацией заряда в ароматической системе катиона:

$$HO_3S-C_6H_4-\overset{+}{N}(H)=\ddot{N}-C_6H_4-N(CH_3)_2 \longleftrightarrow HO_3S-C_6H_4-\ddot{N}(H)-\overset{+}{\ddot{N}}-C_6H_4-N(CH_3)_2 \longleftrightarrow$$

$$\longleftrightarrow HO_3S-C_6H_4-\ddot{N}(H)-\ddot{N}=C_6H_4^{+}-N(CH_3)_2 \longleftrightarrow HO_3S-C_6H_4-\ddot{N}(H)-\ddot{N}=C_6H_4^{+}-N(CH_3)_2$$

$$\longleftrightarrow HO_3S-C_6H_4-\ddot{N}(H)-\ddot{N}=C_6H_4=\overset{+}{N}(CH_3)_2 \longleftrightarrow HO_3S-C_6H_4-\ddot{N}(H)-\ddot{N}=C_6H_4^{+}-N(CH_3)_2$$

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа 7. Амины

Опыт 1. Образование и разложение соли анилина

Задание: провести реакции анилина с кислотами, составить уравнения, сделать выводы о кислотности или основности анилина и о растворимости его солей.

Реактивы и оборудование: анилин, дист. вода, растворы $NaOH$, HCl (конц.), H_2SO_4, пипетка, 2 пробирки.

Выполнение опыта

1. В пробирку налить 2 мл воды, прибавить 8 капель анилина, взболтать, перенести часть эмульсии в другую пробирку.

2. К одной части полученной эмульсии добавить при встряхивании соляную кислоту до образования однородного раствора, затем добавить по каплям раствор щелочи до помутнения жидкости.

3. К другой части эмульсии анилина в воде добавить по каплям раствор серной кислоты до образования кристаллического осадка.

Опыт 2. Бромирование анилина

Задание: провести реакцию бромирования анилина, отметить все наблюдаемые изменения, написать уравнение и механизм реакции, сделать выводы.

Реактивы и оборудование: анилин, дист. вода, бромная вода, пипетка, пробирка.

Выполнение опыта: к 5 мл воды добавить 1 каплю анилина, встряхивать до растворения, затем добавить по каплям бромную воду до помутнения раствора.

Опыт 3. Окисление анилина

Задание: провести окисление анилина, отметить все наблюдаемые изменения, написать уравнение реакции, сделать выводы.

Реактивы и оборудование: анилин, дист. вода, растворы $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4, пипетка, пробирка.

Выполнение опыта: К водной эмульсии анилина добавить 2-3 капли раствора $K_2Cr_2O_7$ и 0.5 мл разбавленного раствора H_2SO_4.

Опыт 4. Диазотирование анилина

Задание: провести диазотирование анилина, тщательно соблюдая методику выполнения опыта, написать уравнение и механизм реакции, сделать выводы.

Реактивы и оборудование: анилин, дист. вода, $NaNO_2$, HCl конц., лед, иодкрахмальная бумага, пипетка, пробирка, химический стакан, термометр, баня.

Выполнение опыта

1. В химическом стакане смешать 1 г анилина, 8 мл воды и 2 мл концентрированной соляной кислоты. Полученный раствор охладить до 0°С, поместив стакан с термометром в смесь воды со льдом.

2. Отдельно в пробирке растворить 0.7 г $NaNO_2$ в 2 мл воды и медленно по каплям добавлять его в стакан с раствором анилина, перемешивая смесь и продолжая охлаждать ее.

3. После добавления большей части раствора нитрита натрия каплю реакционной смесь нанести на полоску иодкрахмальной бумаги. Посинение бумаги указывает на появление в смеси свободной азотистой кислоты, в этом случае смесь следует перемешать, повторить пробу. Раствор $NaNO_2$ можно продолжать прибавлять только после того, как повторная проба покажет, что азотистая кислота исчезла, вступив в реакцию.

4. Диазотирование прекратить, когда в смеси появится азотистая кислота, не исчезающая при встряхивании в течение нескольких минут. Температура не должна подниматься выше 5 °С. Полученный прозрачный раствор соли диазония оставить во льду и использовать для следующих опытов.

Опыт 5. Образование фенола (замена диазо-группы на гидроксильную)

Задание: провести реакцию разложения соли диазония, отметить все происходящие изменения, сделать выводы об устойчивости солей диазония и о продуктах реакции, написать уравнение.

Реактивы и оборудование: раствор соли диазония (из опыта 4), раствор $FeCl_3$, 2 пробирки, пипетка, стакан, лабораторный штатив.

Выполнение опыта: в пробирку поместить 5 мл холодного раствора соли диазония. Пробирку закрепить в лапке штатива и постепенно нагреть жидкость, используя стакан с горячей водой. К части образовавшегося мутного раствора прибавить каплю раствора хлорида железа (III), отметить изменение окраски.

Опыт 6. Получение азокрасителей

Задание: из соли диазония получить азокрасители в пробирке и на ткани, отметить их цвет, составить уравнения реакций, написать механизм реакции азосочетания, сделать выводы.

Реактивы и оборудование: раствор соли диазония (из опыта 4), фенол, β-нафтол, раствор NaOH, ацетат натрия, 4 пробирки, кусочки белой ткани, фильтровальная бумага.

Выполнение опыта

1. Приготовить в пробирках растворы фенола и β-нафтола (0,1 г) в 2-3 мл разбавленного раствора щелочи, каждый раствор разделить на 2 части.

2. В 2 пробирки с растворами фенола и β-нафтола соответственно добавить примерно равный объем раствора соли диазония.

3. Оставшиеся щелочные растворы фенола и β-нафтола разбавить в 4 раза водой, погрузить в них на несколько минут по полоске белой ткани. За это время в стаканчик с раствором соли диазония добавить 2 мл раствора ацетата натрия. Вынуть пропитанные щелочными растворами полоски ткани, слегка отжать на фильтровальной бумаге и погрузить в приготовленный раствор. Через 5-6 мин окрашенные полоски промыть, отжать и просушить. Такой способ крашения тканей применяют в промышленности и называют «ледяным крашением».

ЛИТЕРАТУРА

1. **Дерябина Г.И., Потапова И.А., Нечаева О.Н.** Практикум по органической химии. Часть I. Методы очистки и идентификации органических соединений: Учебное пособие. –Самара: «Универс-Групп», 2005. – 84 с.
2. **Белобородов В.Л., Зурабян С.Е., Лузин П.А., Тюкавкина Н.А.** Органическая химия: учеб. для вузов: В 2 кн. / Под редакцией Тюкавкиной Н.А. –М.: Дрофа, 2004. – Кн. 1: Основной курс. – 640 с.
3. **Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.А**. Биоорганическая химия: учебник для вузов., 3-е изд. –М.: Дрофа, 2004. – 544 с.
4. **Дерябина Г.И., Названова Г.Ф.** Введение в органическую химию. Часть 1. Химическая связь и взаимное влияние атомов в органических соединениях: Методические указания – Самара: «Самарский университет», 1997.– 83 с.
5. **Робертс Дж., Касерио М.** Основы органической химии: В 2 томах. Пер. с англ. / Под редакцией акад. Несмеянова А.Н. –М.: Мир, 1978. Том 1 – 815 с. Том 2 – 858 с.
6. **Шабаров Ю.С.** Органическая химия Учебник для вузов. М.: Химия, 2002. – 847 с.
7. **Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х.** Органическая химия. Пер. с нем. / Под ред. проф. Потапова В.М. –М.: Химия, 1979. – 832 с.
8. **Терней А.** Современная органическая химия. М.: Мир. 1981. Т.I – 678 с, Т.II. – 651 с.
9. **Дерябина Г.И., Кантария Г.В.** Органическая химия: Учебно-тренировочный курс: CD-ROM. – Самара: Медиацентр СамГУ, 2007. – 500 Мб.
10. **Дерябина Г.И.** Введение в органическую химию: Мультимедийное учебное пособие: CD-ROM. – Самара: Медиацентр СамГУ, 2004. – 200 Мб.
11. **Дерябина Г.И., Кантария Г.В.** Органическая химия: Интернет-учебник: *http://www.chemistry.ssu.samara.ru*, 1998-2007. – 17 Мб.
12. **Дерябина Г.И.** Задачи и упражнения по органической химии: Учеб. пособие. – Самара: «Самарский университет», 2002. – 40 с.
13. **Руководство к лабораторным занятиям по органической химии**: Пособие для вузов / Н.Н. Артемьева, В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян и др.; Под ред. Н.А. Тюкавкиной. – 2-е изд., перераб. и доп. –М.: Дрофа, 2002. – 384 с.
14. **Грандберг И.И.** Практические работы и семинарские занятия по органической химии: Пособие для студ. вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2001. – 352 с.
15. **Титце Л., Айхер Т.** Препаративная органическая химия: Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории: Пер. с нем. – М.: Мир, 1999. – 704 с.

Учебное издание

Галина Ивановна Дерябина
Ольга Николаевна Нечаева
Ирина Анатольевна Потапова

ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Часть II
Реакции органических соединений

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка, макет В.И. Никонов

Подписано в печать 30.11.07
Гарнитура Times New Roman. Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.
Усл.-печ. л. 10,75. Уч.-изд. л. 9,08. Тираж 100 экз. Заказ № 737
Издательство «Универс групп», 443011, Самара, ул. Академика Павлова, 1
Отпечатано ООО «Универс групп»

Отпечатано ООО «Универс-групп»